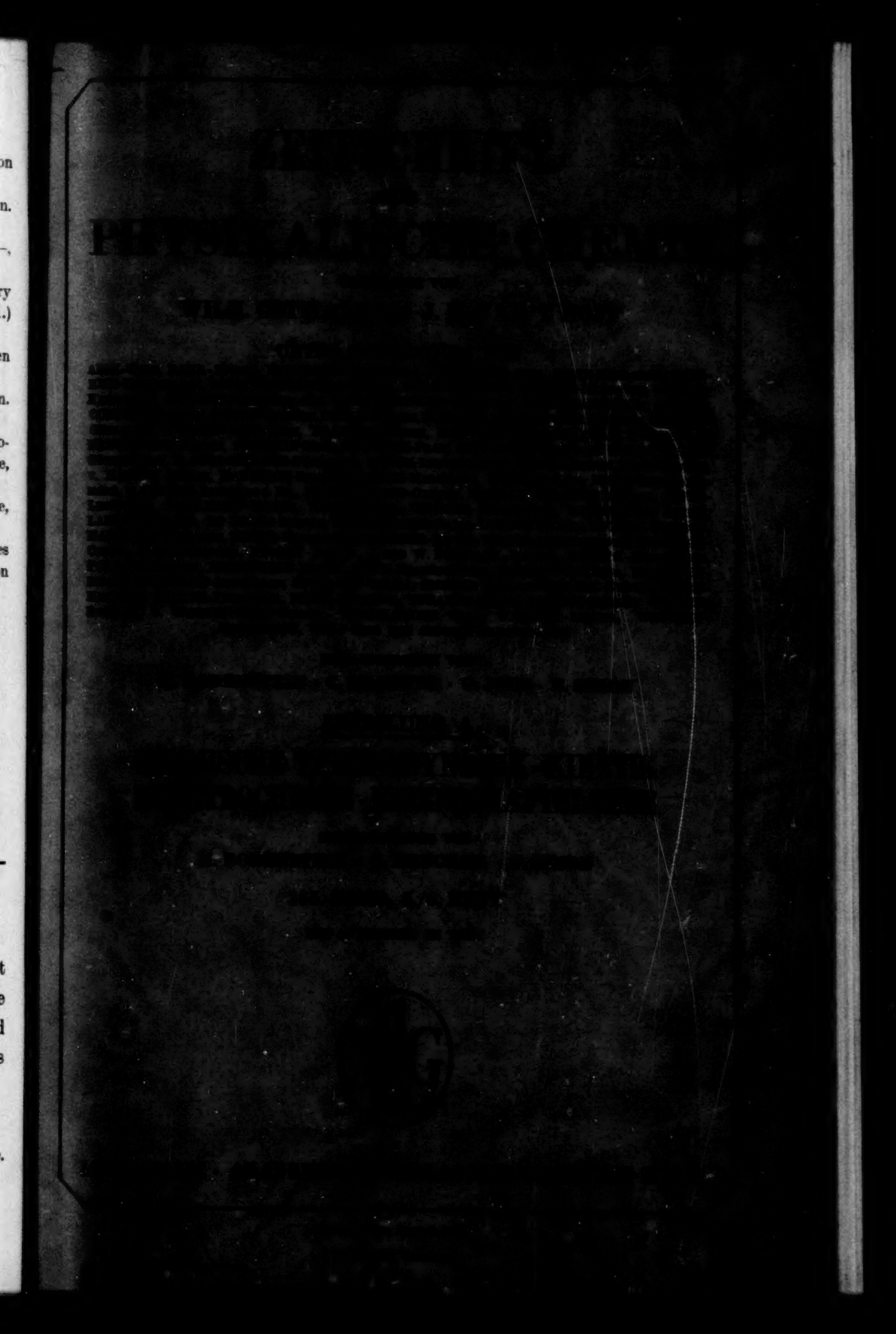


Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

Fr. Hein und *W. Retter*, Über die [illegible]. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 31.)

T. G. Pearson, Über ein Manometer zur Messung [illegible] Drucke [illegible] barer Gase. (Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.) (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 7. 31.)

E. Angelescu und *V. D. Popescu*, Die Kinetik der [illegible] des Rhodans. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 6. 7. 31.)

E. Angelescu und *V. D. Popescu*, Die [illegible] der Hydrolyse des Jods. (Eingegangen am 6. 7. 31.)

B. Bruns und *W. Pyschow*, Über den Zusammenhang zwischen der [illegible] und der Adsorption von Elektrolyten durch aktivierte Kohle. VII. Über die Einwirkung von Gasen auf aktivierte Kohle. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 7. 31.)

M. Keinert, Das System Silber—Kupfer—Mangan. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 7. 31.)

[illegible]

Über die Adsorption polarer und apolarer Stoffe an Quecksilber.

Von

H. Cassel und F. Salditt.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 31.)

Die Methode des maximalen Tropfendruckes wurde zu einem Verfahren durchgebildet, mit dem die Oberflächenspannung des Quecksilbers und ihre Erniedrigung durch fremde Gase unter Ausschluss von Luft mit bisher nicht erreichbarer Genauigkeit (0·1%) gemessen werden kann.

Auf diese Weise wurde die Adsorption der überhitzten Dämpfe folgender Stoffe mit Dipolmomenten von 0 bis $3{\cdot}8 \cdot 10^{-18}$ e.s.E. bei 50° bis zu etwa 60% ihres Sättigungsdruckes gemessen: C_6H_6, C_6H_{12}, n-C_6H_{14}, C_3H_5OH, n-C_3H_7OH, n-C_4H_9OH, C_2H_5OH, CH_3OH, H_2O, iso-$C_5H_{11}OH$, CH_3NO_2.

H_2O mit dem Dipolmoment 1·8 wirkt bis zu Drucken von 62 mm überhaupt nicht auf die Oberflächenspannung ein, die apolaren Stoffe Benzol, Cyclohexan und Hexan werden in demselben Druckbereich sehr stark adsorbiert.

Ziel der Arbeit.

Über die Adsorption an nichtzerklüfteten homogenen Oberflächen liegt in der Literatur nur ein recht spärliches Material vor. Zuverlässige Messungen an reinem Quecksilber erscheinen deshalb als ein dringendes Bedürfnis. Ein Verfahren zur Bestimmung adsorbierter Substanzmengen bietet die Messung der unter ihrer Einwirkung stattfindenden Änderung der Oberflächenspannung unter Anwendung der Gleichung von Gibbs.

Diese allerdings indirekte Methode ist der vielfach ausgeführten Untersuchung der Adsorption an festen Stoffen prinzipiell weit überlegen, weil sie nicht die an der Gewichtseinheit, sondern die an der Flächeneinheit des Adsorbens haftenden Substanzmengen liefert und weil sie einen zweiten für den Zustand der Adsorptionsschicht charakteristischen Parameter erfasst, die Erniedrigung der Oberflächenspannung des Adsorbens.

Die vorliegende Arbeit ist in der Absicht unternommen worden, weitere Beiträge zur Klärung einiger noch immer umstrittener theore-

tischer Fragen zu liefern, welche das Wesen der Adsorptionskräfte und die Zustandsgleichung der Adsorptionsschichten betreffen.

Die bisher herrschende Theorie suchte die Adsorption an Metallen in erster Linie auf die elektrostatischen Bildkräfte permanenter Dipole zurückzuführen[1]). Die bei den hier ausgeführten Versuchen realisierten Bedingungen erfüllen mit grosser Annäherung den Idealfall für die Prüfung der Grundvoraussetzung dieser Anschauung.

Den leitenden Gesichtspunkt für die Auswahl der untersuchten Substanzen bildete daher die Grösse ihres permanenten Dipolmoments. Ferner sollte der Untersuchung polarer Molekeln die Adsorption dipolfreier Stoffe gegenübergestellt werden.

Die Untersuchung beschränkte sich auf Dämpfe leicht kondensierbarer Substanzen, von denen als sicher angenommen werden kann, dass sie nicht chemisch reagieren und sich nicht im Quecksilber lösen. Anderenfalls könnten schwerlich Gleichgewichtszustände zur Beobachtung gelangen. Die verschiedenen Konzentrationen der Adsorptive in der Gasphase wurden durch entsprechende Temperierung der Bodenkörper eingestellt. Um ein möglichst grosses Dampfdruckgebiet umfassen zu können, wurden die hier mitgeteilten Messungen an Quecksilber von 50° C vorgenommen. Dabei wurden die Drucke höchstens auf 60% des Sättigungsdruckes gesteigert.

Tabelle 1.

Dipolmoment e. s. E.	Stoff	Molarrefraktion (D-Linie)	Adsorptionsintensität	Sättigungsdruck bei 50° C in mm Hg
$3{\cdot}78 \cdot 10^{-18}$	Nitromethan	12·49	2	121
$1{\cdot}85 \cdot 10^{-18}$	Isoamylalkohol	26·74	10	18·4
$1{\cdot}80 \cdot 10^{-18}$	Wasser	3·71	0	92·5
$1{\cdot}73 \cdot 10^{-18}$	Methylalkohol	8·23	1	407·7
$1{\cdot}67 \cdot 10^{-18}$	Äthylalkohol	12·78	3	229·8
$1{\cdot}65 \cdot 10^{-18}$	n-Butylalkohol	22·14	8	38·0
$1{\cdot}60 \cdot 10^{-18}$	n-Propylalkohol	17·52	4	90·6
$1{\cdot}5 \cdot 10^{-18}$	Allylalkohol	17·15	5	97·2
0	n-Hexan	29·88	6	408·1
0	Cyclohexan	27·72	7	269·2
0	Benzol	26·18	9	271·0

1) Debye, Physica 1, 362. 1921. R. Lorenz und A. Lande, Z. allgem. Ch. 125, 47. 1922. A. Magnus, Z. allgem. Ch. 158, 73. 1926.

Die einzige Voraussetzung, welche bei Anwendung der GIBBSschen Gleichung erfüllt sein muss, ist die Kenntnis der Aktivität der adsorbierten Gase, also praktisch ihr idealer Zustand. Hierauf war also bei Auswahl der Adsorptive Rücksicht zu nehmen. Es kamen daher nur solche Stoffe in Frage, von denen sichergestellt oder wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass in ihren überhitzten Dämpfen keine assoziierten Moleküle enthalten sind. Darum mussten z. B. die Fettsäuren ausscheiden.

In der Tabelle 1 sind die untersuchten Stoffe und ihre Dipolmomente aufgeführt, ausserdem die Sättigungsdrucke bei 50° C.

Herkunft und Reinigung der Stoffe.

Die von Kahlbaum als Analysenpräparate bezogenen Stoffe wurden durch wiederholte Destillation bis zur vollständigen Konstanz des Siedepunktes gereinigt und über geeigneten Trocknungsmitteln aufbewahrt. Reinstes synthetisches *n*-Hexan und Cyclohexan wurden freundlichst von Herrn Dr.-Ing. Moos zur Verfügung gestellt. Das Quecksilber (D.A.B. VI von Kahlbaum) wurde zunächst zwecks Befreiung von groben Verunreinigungen durch Filterpapier gefiltert, dann mit verdünnter Kalilauge und Alkohol gewaschen. Nach gründlichem Spülen mit destilliertem Wasser wurde es mit etwa 8%iger Salpetersäure 5 Stunden geschüttelt und währenddessen auf den Siedepunkt der Salpetersäure erhitzt. Bei dieser allmählich steigenden Temperatur wurde es solange gehalten, bis etwa die doppelte Konzentration an Salpetersäure erreicht war. Sodann wurde es dreimal hintereinander im Vakuum destilliert. Vor jeder Einfüllung in die Apparatur wurde es nochmals mindestens 2 Stunden lang im Wasserstrahlvakuum am Sieden gehalten, um noch etwa haftende organische Stoffe zu verflüchtigen.

Beschreibung der Messanordnung.

Als für den vorliegenden Zweck der Messung der Oberflächenspannung unter Ausschluss von Luft und anderen Verunreinigungen am besten geeignetes Verfahren erschien die Methode des maximalen Tropfendruckes. Auf diese Weise hat bereits HOGNESS[1]) die Oberflächenspannung von reinem Quecksilber und einigen geschmolzenen Metallen im Vakuum gemessen. Der wichtigste Teil der Apparatur ist die Düse zur Erzeugung der *Hg*-Tröpfchen. Da die Verwendung von Glas oder Quarz, wie bei HOGNESS, dem Einwand unterliegt, dass bei der Tröpfchenbildung durch Reibung elektrische Aufladungen entstehen können, welche die Oberflächenspannung in unkontrollierbarer Weise herabsetzen, wurden Nickeldüsen verwendet, die für die Kunst-

[1]) R. HOGNESS, J. Am. chem. Soc. 43, 1621. 1921.

seidenindustrie[1]) hergestellt werden. Diese haben den Vorteil, dass die Kapillare von äusserster Kürze ist, nämlich, der Wandstärke entsprechend, nur 0·2 mm. Die Enge der Öffnung, etwa 0·08 mm, macht zur Tropfenbildung Quecksilbersäulen von 15 bis 20 cm Höhe erforderlich. Infolgedessen wird die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Messung weit über das früher erzielte Mass gesteigert (bis auf Bruchteile von 0·1 %). Ausserdem entfällt bei der Auswertung der Messungen die

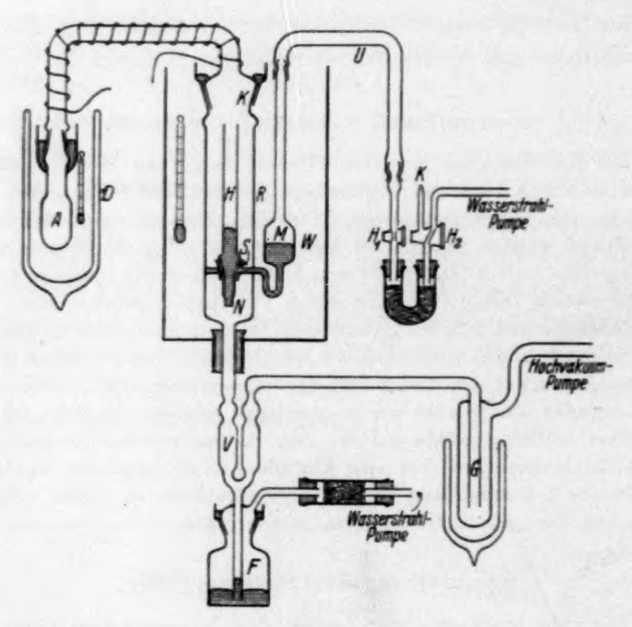


Fig. 1.

Anbringung der Korrektur, die bei grösserem Krümmungsradius durch die von der Schwere hervorgerufenen Abweichungen von der Kugelgestalt nötig ist[2]).

Die Öffnung der Kapillare wurde nach unten gerichtet, um ein unbehindertes Abtropfen des Quecksilbers zu ermöglichen und die Düsenöffnung stets für erneute Tropfenbildung freizuhalten[3]).

---

[1]) Sie wurden uns von der Spinndüsenfabrik Friedrich Eilfeld, Gröbzig in Anhalt, freundlichst zur Verfügung gestellt. [2]) E. SCHRÖDINGER, Ann. Physik **46**, 413. 1915. [3]) D. R. P. 509655.

Das Steigrohr *H* aus Jenaer Glas, in dessen unteres Ende die Nickeldüse *N* eingeschmolzen ist (vgl. die Apparaturskizze), fügt sich in den Mantelschliff *S*, durch den es mit dem Behälter *M* in Verbindung steht. Es kann zur Reinigung der Düse aus dem umgebenden Rohrmantel *R* nach Entfernung der Schliffkappe *K* herausgenommen werden. Letztere vermittelt den Anschluss an das zur Aufnahme des Adsorptivs dienende Gefäss *A* und an ein Quecksilbermanometer, dessen Zuleitungsrohr mit einer Heizwicklung versehen ist, um Dampfdrucke oberhalb der Zimmertemperatur messen zu können. Dampfdrucke unterhalb 10 mm wurden mittels der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung extrapoliert.

Das aus der Düse abtropfende Quecksilber sammelt sich über dem linken Schenkel eines STOCKschen Ventils *V* und kann nach Bedarf in die Flasche *F* abgelassen werden, ohne der Luft den Zutritt in den Apparat zu gestatten. Der andere Schenkel des Ventils führt über die mit flüssiger Luft kühlbare Falle *G* zur Hochvakuumpumpe. Als Thermostat für das Quecksilber dient das Wasserbad *W*, das durch aufperlende Luftblasen gerührt wird, für die gleichmässige Temperierung des Bodenkörpers das DEWAR-Gefäss *D*, in welchem vor den Ablesungen ein Rührer betätigt wird. Als Kältemittel wurden die geeigneten Kryohydrate verwendet, unterhalb —50° Alkohol, welcher mit flüssiger Luft gekühlt worden war. Das zur Messung dienende Quecksilber konnte nirgends mit den von Hähnen herrührenden Fettdämpfen in Berührung kommen.

Die Herstellung des Hochvakuums erfolgte mit Hilfe einer dreistufigen VOLMER-Pumpe.

Die Steighöhe des Quecksilbers wurde mit einem Kathetometer gemessen, das 0·01 mm abzulesen erlaubte.

Bei der Tropfenbildung mussten störende Erschütterungen unbedingt vermieden werden, damit kein vorzeitiges Abtropfen eintreten konnte. Daher wurde die Steighöhe des Quecksilbers durch die Schlauchverbindungen *U* sowie die Hähne H_1 und H_2 mit der Kapillare *K* als Drosselventil für allmähliche Luftzufuhr pneumatisch reguliert.

Eichung der Nickeldüse.

Der Durchmesser der Kapillardüse wurde durch Messung des zur Erzeugung von Luftbläschen in reinem Wasser erforderlichen maximalen Bläschendruckes gemessen, wobei die Oberflächenspannung des Wassers als bekannt vorausgesetzt wurde. Hierdurch wurde bei einer Steighöhe von etwa 370 mm und Benutzung des Kathetometers eine Ablesegenauigkeit von 0·01 % gewährleistet. Die Messung der Oberflächenspannung des Quecksilbers wurde also auf die des Wassers zurückgeführt, dessen Daten der Tabelle 59 von LANDOLT-BÖRNSTEIN entnommen wurden. Zur Kontrolle dieser Eichung wurde noch eine mikroskopische Ausmessung mit einem Okularmikrometer vorgenommen, welche bei geringerer Genauigkeit obigem Ergebnis nicht widersprach

(Durchmesser 0·00901 cm). Der so ermittelte Absolutwert der Oberflächenspannung des reinen Quecksilbers bei 50° betrug 459 dyn · cm^{-1}, 0·2 % weniger als der von Hogness.

Gang der Messung.

Der Einfüllung des Quecksilbers in die Apparatur ging eine gründliche Reinigung derselben mit Bichromatschwefelsäure voraus. Die Nickeldüse wurde durch Alkohol, destilliertes Wasser und strömenden Wasserdampf gereinigt.

Nur nach sorgfältiger Reinigung bei Innehaltung der angegebenen Massregeln liessen sich reproduzierbare Resultate erzielen.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung wurde die beobachtete Steighöhe unter Berücksichtigung der Dichte des Quecksilbers und der Kapillardepression[1]) am oberen Meniscus des Steigrohres korrigiert. Die thermische Ausdehnung des Nickels, welche einen zehnmal kleineren Wert als die von Quecksilber hat, konnte ausser Betracht bleiben.

Für die Güte der Messungen bieten diese selbst ein scharfes Kriterium in ihrer Unabhängigkeit vom Zeitpunkt der Beobachtung nach erfolgter Neubildung der Oberfläche. Es zeigt sich nämlich, dass bereits Spuren von Fremdstoffen, die aus dem Innern der Flüssigkeit oder aus dem Gasraum an die Oberfläche diffundieren, innerhalb weniger Minuten eine Verminderung der Oberflächenspannung um mehrere Prozente herbeiführen.

Deswegen wurden alle Beobachtungen verworfen, bei denen die Oberflächenspannung 2 Minuten nach Erzeugen der Oberfläche einen kleineren Wert als nach 20 Sekunden ergab.

In den folgenden Tabellen sind die Messergebnisse zusammengestellt und in den Figuren veranschaulicht.

Die Zahlenangaben für σ stellen Mittelwerte aus je fünf Beobachtungen dar. Die Abweichungen zwischen den Einzelwerten überschreiten nur ausnahmsweise 1‰.

Geringer, etwa 1 %, ist die Genauigkeit der Dampfdruckwerte, welche für die niedrigen Temperaturen grösstenteils aus Literaturangaben interpoliert wurden.

---

[1]) Vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, Tabelle 18a.

Tabelle 2.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Nitromethandampf. Vgl. Fig. 2.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächen-spannung dyn · cm^{-1}	$\frac{\sigma_0 - \sigma_A}{\Delta}$
19·8	3·01	15·281	459·0	0
— 10·6	5·42	15·281	459·0	0
— 8·1	6·30	15·281	459·0	0
— 6·4	7·03	15·281	459·0	0
— 4·0	8·10	15·281	459·0	0
— 2·4	8·91	15·281	459·0	0
— 1·1	9·62	15·281	459·0	0
+ 1·8	11·4	15·251	458·1	0·9
+ 8·7	16·5	15·125	454·3	4·7
+ 19·6	29·1	14·849	446·0	13·0
+ 28·4	44·4	14·512	435·9	23·1
+ 36·0	63·0	14·276	428·8	30·2
+ 42·5	84·0	14·018	421·1	37·9

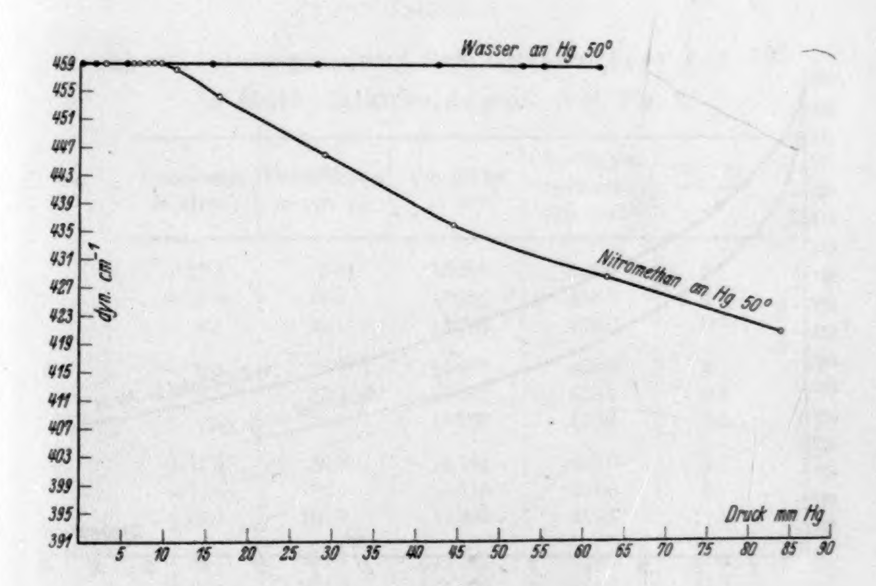


Fig. 2.

Tabelle 3.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Isoamylalkoholdampf. Vgl. Fig. 3.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm⁻¹	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$
− 23·9	0·040	15·175	455·8	3·2
− 11·1	0·151	14·966	449·5	9·5
+ 1·14	0·470	14·729	442·4	16·6
+ 9·0	0·932	14·556	437·2	21·8
+ 17·7	1·90	14·333	430·5	28·5
+ 25·0	3·36	14·103	423·6	35·4
+ 30·5	5·02	13·920	418·1	40·9
+ 34·5	6·71	13·790	414·2	44·8
+ 37·9	8·54	13·674	410·7	48·3
+ 40·9	10·2	13·570	407·6	51·4

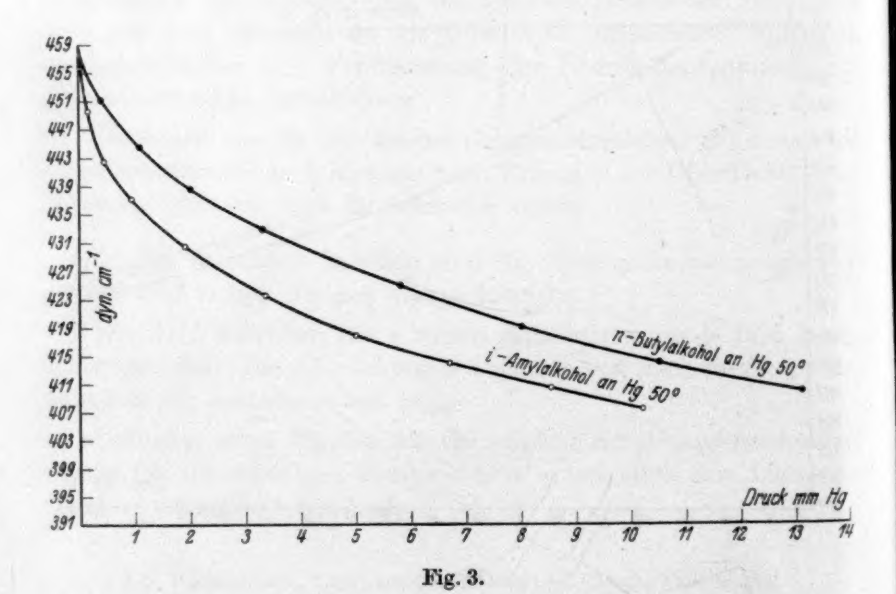


Fig. 3.

Tabelle 4.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Wasserdampf. Vgl. Fig. 2.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm *Hg*	Steighöhe in cm	Oberflächen-spannung dyn · cm^{-1}	$\frac{\sigma_0 - \sigma_A}{\Delta}$
— 50·2	0·029	15·281	459·0	0
— 35·0	0·167	15·281	459·0	0
— 10·0	1·95	15·281	459·0	0
+ 2·3	5·50	15·281	459·0	0
+ 18·0	15·5	15·281	459·0	0
+ 28·0	28·3	15·281	459·0	0
+ 35·2	42·6	15·281	459·0	0
+ 39·1	52·7	15·281	459·0	0
+ 40·0	55·3	15·281	459·0	0
+ 42·2	62	15·281	459·0	0

Tabelle 5.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Methylalkoholdampf. Vgl. Fig. 4.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm *Hg*	Steighöhe in cm	Oberflächen-spannung dyn · cm^{-1}	$\frac{\sigma_0 - \sigma_A}{\Delta}$
— 25·3	5·21	15·281	459·0	0
— 13·3	12·2	15·281	459·0	0
— 2·5	25·1	15·281	459·0	0
— 0·8	28·0	15·281	459·0	0
+ 1·3	32·0	15·271	458·7	0·3
+ 8·8	50·1	15·228	457·4	1·6
+ 11·8	59·9	15·181	456·0	3
+ 14·8	72·1	15·115	454·0	5
+ 22·4	108·7	14·886	447·1	11·9
+ 29·7	157·1	14·618	439·1	19·9
+ 35·4	205·0	14·373	431·7	27·3
+ 40·9	266·0	14·103	423.6	35·4

Tabelle 6.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Äthylalkoholdampf. Vgl. Fig. 4.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm⁻¹	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$
— 23·6	1·90	15·281	459·0	0
— 20·4	2·51	15·281	459·0	0
— 17·8	3·12	15·281	459·0	0
— 6·4	7·50	15·265	458·5	0·5
— 2·1	10·2	15·245	457·9	1·1
+ 5·2	17·0	15·131	454·5	4·5
+ 13·5	29·0	14·893	447·3	11·7
+ 20·5	44·9	14·682	441·0	18
+ 24·9	58·0	14·526	436·3	22·7
+ 33·6	94·2	14·179	425·9	33·1
+ 40·7	137·8	13·824	415·3	43·7
+ 43·3	158·0	13·694	411·3	47·7

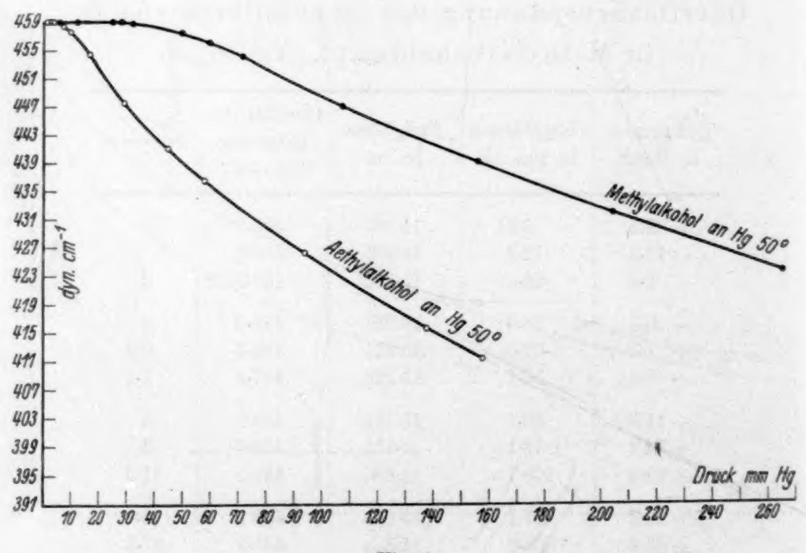


Fig. 4.

Tabelle 7.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in n-Butylalkoholdampf. Vgl. Fig. 3.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm⁻¹	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_\Delta}_{\Delta}$
− 25·2	0·081	15·189	456·2	2·8
− 8·9	0·402	15·027	451·2	7·8
+ 2·6	1·11	14·809	444·8	14·2
+ 9·9	2·01	15·609	438·8	20·2
+ 16·2	3·30	14·423	433·2	25·8
+ 23·7	5·83	14·156	425·2	33·8
+ 28·2	8·01	13·957	419·2	39·8
+ 32·2	10·5	13·794	414·3	44·7
+ 35·5	13·1	13·657	410·2	48·8

Tabelle 8.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in n-Propylalkoholdampf. Vgl. Fig. 5.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm⁻¹	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_\Delta}_{\Delta}$
− 29·2	0·312	15·281	459·0	0
− 22·0	0·601	15·281	459·0	0
− 20·0	0·712	15·281	459·0	0
− 17·5	0·890	15·258	458·3	0·7
− 10·3	1·61	15·198	456·5	2·5
− 5·2	2·42	15·098	453·5	5·5
+ 4·6	5·0	14·912	447·9	11·1
+ 14·5	10·2	14·686	441·1	17·9
+ 23·7	19·0	14·426	433·3	25·7
+ 32·1	32·8	14·106	423·7	35·3
+ 38·2	47·6	13·847	415·9	43·1
+ 44·2	68·0	13·577	407·8	51·2

Tabelle 9.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Allylalkoholdampf. Vgl. Fig. 5.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm^{-1}	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$
— 39·7	0·169	15·281	459·0	0
— 37·0	0·220	15·281	459·0	0
— 33·4	0·312	15·281	459·0	0
— 30·6	0·401	15·281	459·0	0
— 20·1	1·03	15·241	457·8	1·2
— 16·3	1·41	15·208	456·8	2·2
— 8·8	2·48	15·062	452·4	6·6
+ 0·5	5·02	14·839	445·7	13·3
+ 11·0	10·2	14·549	437·0	22
+ 19·5	17·4	14·279	428·9	30·1
+ 28·4	30·0	13·944	418·8	40·2
+ 35·0	43·8	13·664	410·4	48·9
+ 40·1	58·0	13·454	404.1	46·5

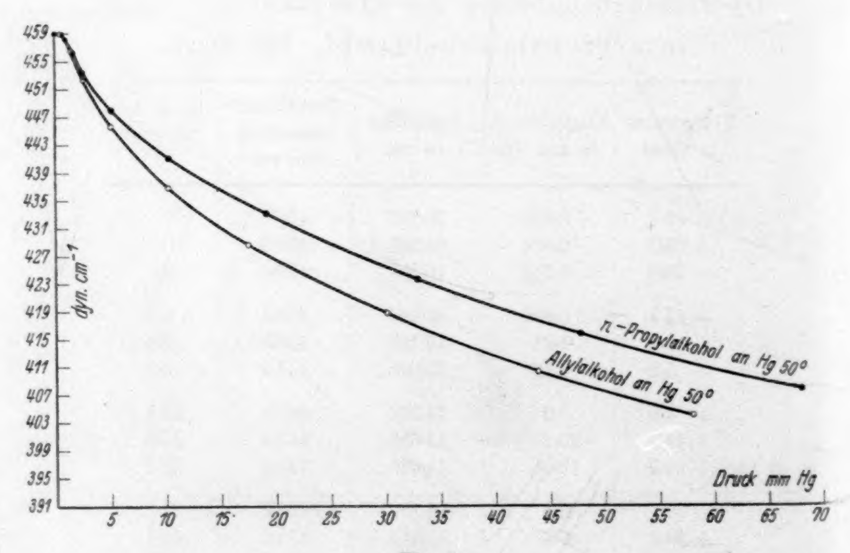


Fig. 5.

Tabelle 10.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in *n*-Hexandampf. Vgl. Fig. 6.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm *Hg*	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm^{-1}	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$
−69	0·251	15·215	457·0	2
−62	0·500	15·161	455·4	3·6
−49·7	1·48	14·982	450·0	9
−37·0	4·10	14·806	444·7	14·3
−26·9	9·01	14·616	439·0	20
−16·4	17·5	14·443	433·8	25·2
− 5·7	32·9	14·279	428·9	30·1
+ 5·5	60·2	14·083	423·0	36
+12·7	85·0	13·934	418·5	40·5
+20·1	119·5	13·784	414·0	45
+26·5	158·0	13·634	409·5	49·5
+32·4	202·1	13·517	406·0	53
+37·4	248·0	13·397	402·4	56·6

Tabelle 11.

Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Cyclohexandampf. Vgl. Fig. 6.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm *Hg*	Steighöhe in cm	Oberflächenspannung dyn · cm^{-1}	$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$
−58·2	0·300	15·188	456·2	2·8
−47·5	0·812	15·041	451·8	7·2
−36·9	2·01	14·882	447·0	12·0
−26·6	4·49	14·722	442·2	16·8
−17·7	8·51	14·529	436·4	22·6
− 6·8	18·0	14·323	430·2	28·8
+ 2·4	31·5	14·133	424·5	34·5
+12·3	55·1	13·907	417·7	41·3
+22·1	88·5	13·697	411·4	47·6
+30·2	126·0	13·534	406·5	52·5
+36·7	164·2	13·384	402·0	57·0
+42·5	207·9	13·219	396·8	62·2

Tabelle 12. **Oberflächenspannung des Quecksilbers von 50° in Benzoldampf.** Vgl. Fig. 6.

Temperatur in Grad	Dampfdruck in mm Hg	Steighöhe in cm	Oberflächen-spannung dyn · cm⁻¹	$\frac{\sigma_0 - \sigma_A}{\Delta}$
— 61·7	0·079	15·198	456·5	2·5
— 45·1	0·51	14·986	450·1	8·9
— 34·3	1·50	14·799	444·5	14·5
— 22·4	4·61	14·539	436·7	22·3
— 14·1	8·49	14·406	432·7	26·3
— 8·0	13·5	14·289	429·2	29·8
+ 2·8	29·1	14·066	422·5	36·5
+ 12·2	50·0	13·870	416·6	42·4
+ 20·4	75·1	13·677	410·8	48·2
+ 26·2	98·1	13·527	406·3	52·7
+ 31·9	124·9	13·374	401·7	57·3
+ 37·3	158	13·224	397·2	61·8
+ 41·7	190	13·110	392·9	66·1

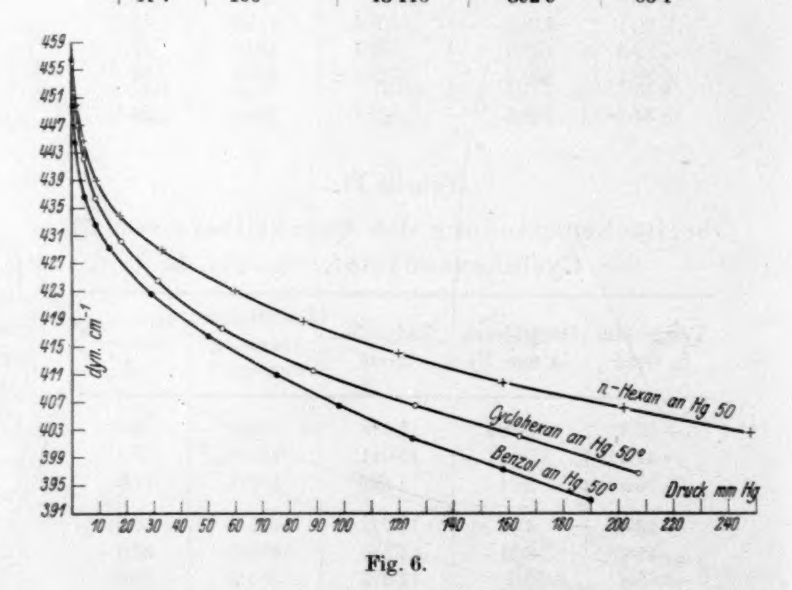


Fig. 6.

Folgerungen aus den Versuchsergebnissen.

1. Über den Molekularzustand der adsorbierten Stoffe.

Der Kurvenverlauf der Isothermen weist bei niedrigen Drucken zwei gänzlich verschiedene Typen auf. Die eine Gruppe von Stoffen:

$n\text{-}C_6H_{14}$, C_6H_{12}, C_6H_6, $n\text{-}C_4H_9OH$, iso-$C_5H_{11}OH$

zeigt dasselbe Verhalten, das man von den wässerigen Lösungen der niederen Fettsäuren her kennt, und welches als das normale zu gelten hat.

Den Stoffen der zweiten Gruppe:

$$CH_3OH,\ CH_3NO_2,\ C_2H_5OH,\ C_3H_7OH,\ C_3H_5OH$$

ist eine Isotherme eigentümlich, deren Verlauf dadurch gekennzeichnet ist, dass die Neigung der Kurventangente im Nullpunkt der Druckachse parallel ist.

Bei diesen Kurven könnte man zunächst den Eindruck haben, als ob unterhalb eines bestimmten, ziemlich scharf definierten Dampfdruckes überhaupt keine Einwirkung auf die Oberflächenspannung des Quecksilbers stattfände. Jedoch kommt man ohne die Annahme einer sprunghaft zunehmenden Adsorption zu einer zwanglosen Deutung des Kurvenverlaufs dadurch, dass man am Nullpunkt Berührung erster oder höherer Ordnung mit der Druckachse voraussetzt.

Schreibt man die GIBBSsche Gleichung in der Form:

$$\Gamma = -\frac{p}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{dp} = p\cdot k, \tag{1}$$

so ersieht man, dass die Verteilungskonstante k des HENRYschen Gesetzes bei diesen Stoffen mit Annäherung an den Druck $p=0$ verschwindet. Unter Voraussetzung eines stetigen Kurvenverlaufs ist dies nur dann möglich, wenn diese „Konstante" einer Potenz von p mit positivem Exponenten ν proportional ist:

$$\Gamma = p^{\nu+1}\cdot k'. \tag{2}$$

Eine solche Gleichgewichtsverteilung[1]) ist aus der Theorie der Lösungen als allgemeiner NERNSTscher Verteilungssatz bekannt. Er gilt für den Fall, dass der Molekularzustand eines zwischen zwei Phasen verteilten Stoffes in beiden Phasen verschieden ist. Der anomale Kurvenverlauf deutet also darauf hin, dass im adsorbierten Zustand vorwiegend, vielleicht ausschliesslich, assoziierte Moleküle existieren[2]). Ob es sich bei den verschiedenen Substanzen um Doppel- oder Mehrfachmoleküle handelt, kann nur eine genauere Analyse der Diagramme entscheiden.

Zu diesem Zweck geben wir für das Gebiet kleiner Drucke den Kurvenverlauf durch die Gleichung

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma_A = k'' p^{\nu+1} \tag{2a}$$

---

[1]) H. CASSEL, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6, 111. 1927. [2]) Vgl. z. B. PLANCK, Einführung in die Wärmelehre, 1930, S. 110.

wieder. Wählt man zur Darstellung der Kurven ($\log \Delta$, $\log p$)-Diagramme, so muss die Anfangsneigung $\frac{d \log \Delta}{d \log p}$ den gesuchten Polymerisationsfaktor ($\nu + 1$) ergeben. Auf diese Weise findet man für Nitromethan und Methylalkohol[1]) eindeutig Vierfachmoleküle, für Äthylalkohol den Wert ($\nu + 1) = 2{\cdot}3$. Bedenkt man, dass die Auswertung der Messungen die Bestimmung von Differenzen sehr kleiner Grössen erfordert, so wird man damit die Bildung von Doppelmolekülen für wahrscheinlich halten dürfen.

Was die Adsorption von Wasserdampf betrifft, so war man bisher allgemein der Meinung, dass Wasser ziemlich stark vom Quecksilber adsorbiert werde. Noch IREDALE[2]) glaubte, allerdings bei Gegenwart von Luft, eine gleichmässige Abnahme der Oberflächenspannung mit wachsendem Dampfdruck bis zu 25 Dyn/cm feststellen zu können[3]).

Aus unseren Versuchsergebnissen muss als Analogieschluss dieselbe Folgerung gezogen werden, wie für die oben besprochenen Substanzen. Zwar konnte innerhalb des untersuchten Bereichs keine messbare Beeinflussung der Oberflächenspannung festgestellt werden. Es ist aber anzunehmen, dass der Kondensation noch eine Adsorption unterhalb des Sättigungsdruckes vorausgeht, wobei dem Kurvenverlauf zufolge nur Mehrfachmoleküle adsorbiert sein können.

Bei den Dipolmolekülen von Butylalkohol und Isoamylalkohol (vgl. Fig. 3) kann aus dem Kurvenverlauf nicht mehr mit Sicherheit auf Assoziation im adsorbierten Zustand geschlossen werden, da innerhalb der erreichbaren Messgenauigkeit die Neigung der Tangente im Nullpunkt gegen die Richtung der Druckachse divergiert.

2. Über die Zustandsgleichung der Adsorptionsschicht.

Die ($\sigma - p$)-Isothermen der ersten Stoffgruppe lassen sich im Gebiet niedriger Drucke annähernd durch die Gleichung von SZYSZKOWSKI oder durch die äquivalente Gleichung

$$\log p = \log \Delta + B\Delta + A \tag{3}$$

[1]) Vgl. hierzu A. EUCKEN und L. MEYER, Z. physikal. Ch. (B) 5, 452. 1929. [2]) T. IREDALE, Phil. Mag. 48, 177. 1924. [3]) Demgegenüber sei hier auf eine Bemerkung von GIBBS (Collected Works, Bd. I, S. 235) verwiesen: „Eine solche Messung hat mit Rücksicht auf die Benutzung von Quecksilber für die Bestimmung der Dampfdichte beträchtliche praktische Bedeutung. Die grösste Schwierigkeit der Messung dürfte zweifellos die sein, einen Unterschied zwischen der Verminderung der Oberflächenspannung, die vom Wasser, und derjenigen, die von anderen zufällig beigemengten Stoffen herrührt, zu machen.“ Diesem Bedenken sind die hier mitgeteilten Ergebnisse offenbar nicht ausgesetzt.

zur Darstellung bringen, die auf der einfachen zweidimensionalen Zustandsgleichung von VOLMER[1]) beruht. Die Anwendbarkeit dieser Gleichung ist, wie schon VOLMER betont hat, höchstens bis zur Hälfte einer monomolekularen Bedeckung zulässig. Im allgemeinen muss nach FRUMKIN[2]) ein der gegenseitigen Anziehung der adsorbierten Moleküle Rechnung tragendes Glied, z. B. von der Form $\alpha\Gamma^2$, in der Zustandsgleichung berücksichtigt werden. Da die Auswertung der $(\sigma-p)$-Kurven bei Benutzung der korrekten VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung nur mit Hilfe graphischer Verfahren möglich ist, wurde hier eine Zustandsgleichung von der Form:

$$\Delta + \alpha'\Delta^2 = \frac{RT}{\Omega - \beta} \tag{4}$$

zugrunde gelegt, welche sich auch bei Prüfung an den Lösungen der höheren Fettsäuren bewährt. Die $(\sigma-p)$-Isotherme erhält dann die Formulierung:

$$\log p = \log \Delta + B\Delta - \log(1 + \alpha'\Delta) + A. \tag{5}$$

Unter der Voraussetzung würfelförmiger Molekelgestalt sind nach dieser Gleichung die Isothermen von Benzol bis zu etwa halber Sättigung der ersten Moleküllage berechnet worden (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13. Berechnung der Dampfdrucke von Benzol aus den Δ-Werten nach der Gleichung (5).
$B = 0{\cdot}0584$. $\alpha' = 0{\cdot}116$. $A = -1{\cdot}43$.

$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$	Dampfdruck ber.	Dampfdruck beob.
4	0·174	0·17
8	0·453	0·45
16	1·79	1·79
20	3·30	3·30
24	5·95	5·95
28	10·6	10·5
30	14·1	13·9

Die Isothermen der im adsorbierten Zustand assoziierten Stoffe lassen sich ebenfalls durch die modifizierte VAN DER WAALSsche Gleichung darstellen. Man erhält für den Assoziationsfaktor m eine $(\sigma-p)$-Beziehung von der Form:

$$m \log p = \log \Delta + B\Delta - \log(1 + \alpha'\Delta) + A. \tag{5a}$$

[1]) M. VOLMER, Z. physikal. Ch. 115, 239. 1925. [2]) A. FRUMKIN, Z. physikal. Ch. 116, 466. 1925.

Ein Vergleich zwischen Berechnung und Beobachtung ist für Äthylalkohol unter der Annahme von Doppelmolekülen aus der Tabelle 14 zu entnehmen.

Tabelle 14. **Berechnung der Dampfdrucke von Äthylalkohol aus den Δ-Werten nach der Gleichung (5a) unter Annahme von Doppelmolekülen.** $B = 0{\cdot}0400$. $\alpha' = 0{\cdot}125$. $A = 1{\cdot}83$.

$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$	Dampfdruck ber.	Dampfdruck beob.
2	11·5	11·5
4	16·1	16·0
6	20·0	19·6
8	23·5	23·1
10	27·0	26·6
12	31·4	31·2
14	35·5	35·7
16	39·8	40·1
18	44·5	44·7
20	49·6	50

Es muss davor gewarnt werden, die gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung, die hier erzielbar ist, zu überschätzen. Insbesondere ist der Schluss bedenklich, in der Anwendbarkeit der zweidimensionalen Zustandsgleichung einen Beweis für die ausschliesslich einfach-molekulare Dicke der Adsorptionsschicht zu sehen. Ist nämlich die mittlere Schichtdicke D, so lautet die vereinfachte VAN DER WAALSsche Gleichung:

$$\frac{\Delta}{D} = \frac{RT}{D\Omega - D\beta}$$

was unabhängig von der Schichtdicke in der Form:

$$\Delta = \frac{RT}{\Omega - \beta}$$

zu schreiben ist. Die Anwendung einer derartigen Zustandsgleichung hat auch bei mehr als einfach-molekularer Schichtdicke ihre Berechtigung.

Da naturgemäss die theoretische Deutung der Formeln um so unsicherer wird, je mehr Konstanten darin enthalten sind, so wurde unter Verzicht auf eine bestimmte Formulierung der Zustandsgleichung noch eine rein empirische Auswertung der Versuchsergebnisse mit Hilfe der GIBBSschen Gleichung vorgenommen. Hierbei wurde so vor-

gegangen, dass aus den graphisch interpolierten Kurven die Differenzenquotienten von $\frac{d\sigma}{d\log p}$ in Zwischenräumen von 5 dyn/cm gebildet wurden.

In den folgenden Tabellen 15a und 15b finden sich neben den beobachteten Werten für die Erniedrigung der Oberflächenspannung die errechneten Flächendichten (Anzahl der Einzelmoleküle pro Quadratzentimeter). In der Kopfzeile darüber befindet sich eine Angabe über die aus der Flüssigkeitsdichte errechnete maximale monomolekulare Flächenbedeckung unter der Voraussetzung würfelförmiger Moleküle.

Daraus ist bei allen Stoffen die Bildung von mehr als einer Molekülage zu folgern. Da aber die Moleküle bzw. Mehrfachmoleküle bestimmt nicht in allen Fällen kubische Gestalten haben, so ist bei Orientierung der Moleküle auch eine dichtere Packung in der Adsorptionsschicht denkbar, ohne dass mehr als eine Molekelschicht aufgefüllt wird.

Auf keinen Fall kann in diesen Ergebnissen ein Beweis für die Anwendbarkeit der von POLANYI[1]) entwickelten Theorie der Adsorption erblickt werden. Hiernach sollte für den adsorbierten Stoff dieselbe Zustandsgleichung gelten wie für seine Volumenphasen. Es sollte also in der Adsorptionsschicht zur Abscheidung einer Flüssigkeit kommen, sobald die Flächendichte diejenige des gesättigten Dampfes überschreitet. Wie aus unseren Ergebnissen klar hervorgeht, wird diese kritische Dichte in allen untersuchten Beispielen weit überschritten, ohne dass die adsorbierte Menge zur Bildung einer zusammenhängenden Flüssigkeitshaut auch nur annähernd ausreicht. Die POLANYIsche Vorstellung ist auch durch die Annahme der Bildung einzelner zweidimensionaler Tröpfchen nicht zu stützen, weil beim Wachsen derselben eine Zunahme der Oberflächenspannung eintreten müsste, während die beobachtete Oberflächenspannung stets monoton fällt. Damit wird natürlich nur gezeigt, dass die POLANYIsche Theorie auf Quecksilberoberflächen nicht anwendbar ist. Als Ursache hiervon dürfte der binäre Charakter[2]) der Adsorptionsschicht in Frage kommen, in der sich neben den adsorbierten Molekülen Quecksilberatome befinden. Diese Auffassung findet eine Stütze in den Beobachtungen von

[1]) Vgl. F. GOLDMANN und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. 132, 321. 1928.
[2]) H. CASSEL, Z. Elektrochem. 34, 536. 1928.

Reichardt und Bonhoeffer[1]), die die Löslichkeit des Quecksilbers in den koexistierenden Schichten von Wasser, Methylalkohol und Hexan nachgewiesen haben.

Tabelle 15a.
Anzahl der Einzelmoleküle pro Quadratzentimeter.

$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$	Methyl-alkohol	Äthyl-alkohol	n-Propyl-alkohol	Allyl-alkohol	n-Butyl-alkohol
	$5{\cdot}94 \cdot 10^{14}$	$4{\cdot}66 \cdot 10^{14}$	$3{\cdot}95 \cdot 10^{14}$	$4{\cdot}19 \cdot 10^{14}$	$3{\cdot}44 \cdot 10^{14}$
2·5	$1{\cdot}39 \cdot 10^{14}$	$1{\cdot}32 \cdot 10^{14}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{14}$	$1{\cdot}26 \cdot 10^{14}$	$0{\cdot}53 \cdot 10^{14}$
5	3·06	2·44	1·62	1·74	0·68
10	4·02	3·29	1·86	2·30	1·33
15	4·60	3·83	2·04	2·54	2·11
20	5·49	4·27	2·43	2·76	2·40
25	6·21	4·67	3·06	3·38	2·92
30	6·90	4·80	3·71	3·88	3·38
35	7·85	5·38	4·46	4·45	3·68
40	—	6·28	4·71	4·70	3·90
45	—	7·05	4·95	5·00	4·27
50	—	—	5·25	5·13	
55					

Tabelle 15b.
Anzahl der Einzelmoleküle pro Quadratzentimeter.

$\underbrace{\sigma_0 - \sigma_A}_{\Delta}$	Isoamyl-alkohol	Nitro-methan	n-Hexan	Cyclohexan	Benzol
	$3{\cdot}03 \cdot 10^{14}$	$4{\cdot}91 \cdot 10^{14}$	$2{\cdot}79 \cdot 10^{14}$	$3{\cdot}08 \cdot 10^{14}$	$3{\cdot}51 \cdot 10^{14}$
2·5	$0{\cdot}71 \cdot 10^{14}$	$2{\cdot}01 \cdot 10^{14}$	$0{\cdot}49 \cdot 10^{14}$	$0{\cdot}72 \cdot 10^{14}$	$0{\cdot}68 \cdot 10^{14}$
5	0·92	2·76	0·93	1·12	0·79
10	1·29	3·83	1·24	1·25	0·96
15	1·50	4·44	1·39	1·51	1·23
20	1·78	4·94	1·53	1·76	1·46
25	2·01	5·34	1·77	1·92	1·78
30	2·45	5·82	2·12	2·18	2·06
35	2·89	6·62	2·54	2·49	2·34
40	3·19	—	2·92	2·70	2·63
45	3·38	—	3·15	2·94	2·95
50	3·55	—	3·35	3·22	3·33
55	—	—	3·61	3·61	3·79
60	—	—	—	4·40	4·45
65	—	—	—	—	4·78

[1]) H. Reichardt und K. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. **36**, 753. 1930.

3. Folgerungen über die Natur der Adsorptionskräfte.

Aus unseren Versuchen folgt ohne jeden Zweifel die Unhaltbarkeit der sogenannten Dipoltheorie der Adsorption. Denn die Dipolgase H_2O, CH_3OH, CH_3NO_2, C_2H_5OH, C_3H_7OH und C_3H_5OH erfahren im Gebiet kleiner Drucke überhaupt keine Adsorption, während dagegen die dipolfreien Stoffe C_6H_6, C_6H_{14} und C_6H_{12} in demselben Druckgebiet schon sehr stark adsorbiert werden. Es wird dabei deutlich, dass es unzulässig ist, die Anfangsneigungen der Adsorptionsisothermen allgemein als vergleichendes Mass für die Adsorptionskräfte zu benutzen. Dies ist nur für Stoffe durchführbar, welche in der Adsorptionsschicht aus Einfachmolekülen bestehen. Anderenfalls kommen zur adsorptiven Bindung die assoziierenden Kräfte hinzu. Quantitatives über die Stärke der Adsorptionskräfte könnte somit erst nach Abzug der Assoziationswärme von der Adsorptionswärme ausgesagt werden.

Man gelangt aber wenigstens zu einem qualitativen Vergleich, wenn man die Reihenfolge der Adsorptionen nach der Reihenfolge der Dampfdrucke ordnet, bei denen eine bestimmte sehr kleine Erniedrigung der Oberflächenspannung (etwa 1 dyn · cm^{-1}) bewirkt wird. So erhält man die Reihe: H_2O, CH_3OH, CH_3NO_2, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH, C_3H_5OH, n-C_6H_{14}, C_6H_{12}, n-C_4H_9OH, C_6H_6, iso-$C_5H_{11}OH$.

Die naheliegende Frage, ob die neuerdings aus der Quantenmechanik[1]) abgeleitete Theorie der VAN DER WAALSschen Kräfte[2]) in unseren Beobachtungen eine Stütze findet, kann hiernach nicht endgültig beantwortet werden. Nach dieser Theorie, die sicherlich für kompliziertere Moleküle sowie für die Adsorption an Metallen der Ergänzung bedarf, soll die Polarisierbarkeit der Moleküle den Adsorptionskräften proportional sein.

Aus Tabelle 1 ist die Reihenfolge der „Adsorptionsintensitäten" mit der der Molarrefraktionen vergleichbar. Hiernach kann man zweifellos von einem qualitativen Parallelismus sprechen. Indessen tritt eine Abweichung von der erwarteten Reihenfolge in den Fällen Propylalkohol—Allylalkohol und Cyclohexan—Benzol hervor. Hier scheint ein spezifischer Einfluss der Doppelbindungen mitzuspielen.

---

[1]) F. LONDON, Z. physikal. Ch. **11**, 222. 1930. [2]) Die Notwendigkeit, den von WANG entdeckten „Edelgaseffekt" zum Verständnis der Molekularkräfte heranzuziehen, wurde zuerst von EUCKEN und MEYER (loc. cit.) in voller Deutlichkeit erkannt.

Zusammenfassung.

Die Versuchsergebnisse führen zu folgenden Schlüssen:

1. Über den Molekularzustand der adsorbierten Substanzen. Im Bereich kleiner Drucke findet man zwei verschiedene Arten von Adsorptionsisothermen: n-C_4H_9OH, iso-$C_5H_{11}OH$, n-C_6H_{14}, C_6H_{12}, C_6H_6 befolgen das Henrysche Gesetz. Dagegen gelangen die Isothermen einer Reihe von Dipolsubstanzen: H_2O, CH_3NO_2, CH_3OH, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH, C_3H_5OH mit abnehmendem Druck zur Berührung mit der Druckachse, ein eindeutiger Beweis für Assoziation im adsorbierten Zustand.

2. Über die Zustandsgleichung der adsorbierten Stoffe. Die vereinfachte van der Waalssche Zustandsgleichung erweist sich im grossen und ganzen als anwendbar. Jedoch kann keine Rede davon sein, dass am Quecksilber die Zustandsgleichung der Adsorptionsschichten im Sinne von Polanyi mit der Zustandsgleichung der Volumenphasen übereinstimmt.

3. Über die Natur der Adsorptionskräfte. Das Dipolmoment ist für die Adsorption im allgemeinen von untergeordneter Bedeutung. Zwischen der Reihenfolge der Molarrefraktionen und der qualitativ erfassten Adsorptionsintensitäten besteht ein weitgehender Parallelismus. Eine Vertauschung der Reihenfolge scheint mit dem Auftreten von Doppelbindungen verknüpft zu sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ist für die Zuwendung von Mitteln für die Beschaffung von Quecksilber und Apparateteilen auch an dieser Stelle zu danken sowie dem Institutsdirektor, Herrn Professor M. Volmer.

Berlin, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Juni 1931.

Molekülgrösse und Phasenverteilung. II.

Von

J. N. Brönsted und E. Warming.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Eingegangen am 24. 6. 31.)

Die unter gewöhnlichen Umständen praktisch ganz einseitige Verteilung eines Kolloids zwischen zwei flüssigen Phasen wird in der Nähe des kritischen Mischungspunktes messbar. Der Logarithmus des Verteilungsverhältnisses erwies sich für die untersuchten Kolloide der Quadratwurzel der Entfernung von der kritischen Temperatur proportional.

In einer früheren Abhandlung[1]) wurde auf die grosse Bedeutung der Molekülgrösse für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen aufmerksam gemacht. Es wurde gezeigt, wie mit wachsender Grösse die Verteilung der Moleküle mehr und mehr einseitig wird, und wie in einfachen Fällen eine angenäherte Berechnung der Verteilung innerhalb einer Reihe „isochemischer" Stoffe ausgeführt werden kann. Die Bedeutung der Betrachtungen für kolloide Lösungen, wo die aufgelösten Moleküle von extremer Grösse sind, wurde besonders betont.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Verteilung kolloider Partikeln etwas näher studiert. Die Schlussfolgerung, dass die Kolloidverteilung bei gewöhnlichen Lösungsmittelsystemen eine ganz einseitige ist, haben wir bestätigen können. Um messbare Gleichgewichtszustände zu erreichen war es notwendig, den Unterschied der beiden flüssigen Phasen, worin das Kolloid sich verteilt, auf einen ganz kleinen Betrag zu reduzieren. D. h. wir waren darauf angewiesen, die Versuche bei einer Temperatur in der nächsten Nähe des kritischen Mischungspunktes anzustellen.

Über die Kriterien des kritischen Mischungszustandes, dessen Aufsuchen somit für unsere Messungen notwendig war, sollen zuerst einige Bemerkungen gemacht werden.

---

[1]) Brönsted, Z. physikal. Ch., Bodenstein-Festband, 257. 1931.

1. Die Kriterien kritischer Gemische.

Wenn das Gewicht L_0 einer Lösung der Konzentration x_0 in zwei Teilen L_1 und L_2 der Konzentrationen x_1 und x_2 zerlegt wird, so gilt bekanntlich:

$$\frac{L_2}{L_1} = \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_0}, \tag{1}$$

wo die Konzentration x als Gewichtsbruch der einen Komponente ausgedrückt wird.

Sind die beiden Fraktionen L_1 und L_2 gleich gross, ist x_0 also das Mittel von x_1 und x_2.

Der allgemein angenommene Satz, dass die kritische Mischung zweier Komponenten durch eine ganz kleine Temperaturänderung in zwei gleich grosse Gleichgewichtsschichten zerfällt, kann aus (1) in folgender Weise abgeleitet werden.

Wenn die beiden Gleichgewichtsschichten L_1 und L_2, worin die kritische Mischung sich trennt, gleich gross sein sollen, dann muss nach (1):

$$x_k - x_1 = x_2 - x_k \tag{2}$$

sein, wo x_k die kritische Zusammensetzung und x_1 und x_2 die Zusammensetzung der konjugierten Gleichgewichtsschichten in der nächsten Nähe des kritischen Punktes bedeuten. Wenn x_1 und x_2 einander genügend nahe sind, ist (2) mit der Forderung identisch, dass die Gleichgewichtskurve ($T-x$) kontinuierlich ist, d. h., dass $\frac{d^2x}{dT^2}$ in dem kritischen Punkt nicht sprungweise sich ändert. Weil diese Forderung an eine durch physikalische Eigenschaften gegebene Kurve erfüllt sein muss, so muss auch (2) gelten, und man kann somit auf die Gleichheit der konjugierten Schichten zurückschliessen. Diese Gleichheit ist also für die kritische Mischung eine notwendige Bedingung.

Es ist auch leicht einzusehen, dass die Spaltung einer Mischung in zwei Gleichgewichtsschichten in der nächsten Nähe der Spaltungstemperatur nur dann zu gleichen Schichtmengen führt, wenn die Lösung die kritische ist. Eine derartige Zerlegbarkeit ist also auch ein hinreichendes Kriterium für kritische Lösungen.

Um bei gewöhnlicher Temperatur arbeiten zu können, wurden in unseren Versuchen ternäre Gemische angewandt. Auch hier muss Gleichung (1) gelten und kann folgendermassen erweitert werden:

$$\frac{L_2}{L_1} = \frac{x_0 - x_1}{x_2 - x_0} = \frac{y_0 - y_1}{y_2 - y_0} = \frac{z_0 - z_1}{z_2 - z_0}, \tag{3}$$

wo x, y und z die Konzentrationen der drei Komponenten bedeuten. Da für diese $x+y+z=0$ gilt, sind von den drei durch (3) dargestellten Gleichungen natürlich nur zwei voneinander unabhängig.

Auch bei ternären Gemischen ist der kritische Punkt dadurch gekennzeichnet, dass eine ganz kleine Temperaturänderung eine Trennung in zwei gleich grosse Schichten mit sich bringt. Natürlich setzt dies voraus, dass überhaupt eine Trennung stattfindet bei Änderung der Temperatur, was jedoch von singulären Zuständen abgesehen, der Fall sein muss. Der Beweis ist ähnlich wie bei den binären Gemischen zu führen und ist auf der Tatsache basiert, dass die Löslichkeitsisotherme in demselben Sinn des Wortes kontinuierlich ist, wie die $T-x$-Kurve für binäre Gemische.

Auf Grundlage dieses Prinzips ist es nicht schwierig, die kritische Zusammensetzung ternärer Systeme bei einer gegebenen Temperatur festzustellen. Doch ist es hier nicht nötig, auf die verschiedenen praktischen Methoden, die uns zum Ziele geführt haben, einzugehen.

2. Die Temperaturabhängigkeit des Teilungsverhältnisses.

Das Teilungsverhältnis V eines zugesetzten Stoffes ist sowohl von der Temperatur wie auch von der Zusammensetzung der beiden Gleichgewichtsphasen abhängig. Man kann also schreiben:

$$\frac{d\ln V}{dT}=\frac{\partial\ln V}{\partial T}+\frac{\partial\ln V}{\partial x}\cdot\frac{dx}{dT}. \tag{4}$$

Im kritischen Punkt ist $\frac{dx}{dT}=\infty$. In der Nähe des kritischen Punktes kann man also das Glied $\frac{\partial\ln V}{\partial T}$ fortlassen und bekommt:

$$\frac{d\ln V}{dT}=\frac{\partial\ln V}{\partial x}\cdot\frac{dx}{dT} \tag{5}$$

oder, indem für ein genügend kleines Konzentrationsintervall $\frac{\partial\ln V}{\partial x}$ $=\text{const}$ gesetzt werden kann:

$$\frac{d\ln V}{dT}=k\frac{dx}{dT}. \tag{6}$$

Die Änderung des Teilungsverhältnisses in der Nähe der kritischen Temperatur ist also als eine isotherme Konzentrationswirkung zu betrachten. Die Temperatur übt nur indirekt, durch ihren Einfluss auf die Gleichgewichtskonzentrationen eine Wirkung aus.

Nehmen wir nun an, dass die Temperaturkurve der gegenseitigen Löslichkeit ($T-x$-Kurve) in der nächsten Nähe des kritischen

Punktes T_k als ein Kreisbogen betrachtet werden kann, so gilt hier für die Versuchstemperatur T die Gleichung:

$$(x_k - x_1)^2 = (x_2 - x_k)^2 = k_1(T_k - T), \tag{7}$$

was zusammen mit (6) für die Temperaturabhängigkeit der Verteilung den folgenden Ausdruck gibt:

$$\ln V = K\sqrt{T_k - T} = K\sqrt{\Delta T}, \tag{8}$$

wo K eine Konstante ist. Wenn $\ln V$ gegen $\sqrt{\Delta T}$ aufgetragen wird, so sollte also der Zusammenhang durch eine Gerade dargestellt werden.

Der durch (8) für K bestimmte Wert sollte nach unseren Betrachtungen für isochemische Stoffe mit der Molekülgrösse M anwachsen und in den einfachsten Fällen damit proportional sein. Man würde dann schreiben können:

$$\ln V = K_0 M\sqrt{\Delta T}. \tag{9}$$

Dass diese einfachen Verhältnisse gewöhnlich nicht vorhanden sind, wurde in der ersten Abhandlung gezeigt. Man kann nur qualitativ schliessen, dass K mit M anwächst und für Kolloidmoleküle einen besonders grossen Wert annimmt.

Da im kritischen Punkt $\frac{dx}{dT}$ unendlich wird, und in der Nähe derselben einen ganz kleinen Temperaturunterschied einen relativ beträchtlichen Unterschied in der Zusammensetzung x_1 und x_2 der Gleichgewichtsschichten erzeugt, so könnte man vielleicht vermuten, dass solche Gleichgewichtsschichten in ihrem Lösungsvermögen einen dritten Stoff gegenüber auch sehr ähnlich sein würden. Mit anderen Worten, dass ein Unterschied dx in der Zusammensetzung der beiden Lösungen in der Nähe des kritischen Punktes viel weniger für die Löslichkeit eines dritten Stoffes bedeuten würde, als in grösserem Abstand von diesem Punkt.

Ein solcher Schluss würde jedoch nicht richtig sein. Die Verteilung eines Stoffes hängt von seinem Aktivitätskoeffizienten in den Lösungsmitteln ab. Für die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 der Lösungsmittelkomponenten sind im kritischen Punkt die Beziehungen:

$$\frac{d\ln f_1}{d\ln x} = -\frac{d\ln f_2}{d\ln x} = -1 \tag{10}$$

gültig, und Änderungen ähnlicher Grössenordnung müssen auch für zugesetzte Stoffe angenommen werden, wenn diese nicht von extrem hohem Molekülgewicht sind. Ein Unterschied in der Zusammen-

setzung der Lösungen spielt also in der Nähe des kritischen Punktes prinzipiell dieselbe Rolle wie unter gewöhnlichen Umständen.

Auch für ternäre Gemische als Lösungsmittel muss Gleichung (8) als gültig angenommen werden. In allen Fällen ist aber K natürlich nur eine Konstante, wenn der sich verteilende Stoff von konstanter Molekül- oder Teilchengrösse ist.

3. Beschreibung der Versuche.

Das benutzte Lösungsmittel war eine Mischung von Wasser, Isobutylalkohol und Äthylalkohol, für welche als kritische Zusammensetzung bei 20° die folgende gefunden wurde:

0·563 Wasser + 0·285 Butylalkohol + 0·152 Äthylalkohol.

Es muss noch bemerkt werden, dass der Butylalkohol ein käufliches Produkt war, das wir nicht gereinigt haben, weil eine besondere Reinheit des Präparats für unsere Messungen ohne Bedeutung war[1]). Bei Temperaturabnahme trennt sich diese Lösung in zwei Schichten, eine untere wasserreichere und eine obere alkoholreichere. Wir wollen der Kürze wegen diese als Wasserschicht bzw. Alkoholschicht bezeichnen.

Als Thermostat diente ein durchsichtiges, mit Wasser gefülltes Glasgefäss, worin die Temperatur durch ein besonderes Regulierungsverfahren bis auf 0·001° konstant gehalten werden konnte. Als Versuchsobjekt wurden kolloide Lösungen von Arsentrisulfid und Chromihydroxyd angewandt, deren Konzentration colorimetrisch ermittelt wurde. Die Methode bestand in einem einfachen visuellen Vergleich der Versuchslösungen mit einer Reihe von Standardlösungen, in welchen das Verhältnis der Konzentrationen zweier nacheinander folgender Glieder $= \sqrt{2}$ war. Der Fehler der in dieser Weise ausgeführten Konzentrationsbestimmung war kaum grösser als 10%.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass zunächst eine gewisse Menge der Kolloidlösung mit Wasser, Butyl- und Äthylalkohol in einem solchen Verhältnis gemischt wurde, dass die kritische Mischung entstand. Dies lässt sich nicht genügend genau durch einfache Abmessung der verschiedenen Lösungsmittel erreichen, es war vielmehr notwendig, in jeder Versuchsreihe dieselbe sukzessive Approximationsmethode zu verwenden, die wir zur Bestimmung der kritischen

---

[1]) Brun, C. r. 180, 1745. 1925 gibt als kritische Zusammensetzung bei 0°: 0·527 Wasser + 0·316 Butylalkohol + 0·157 Äthylalkohol.

Temperatur des reinen Lösungsmittels benutzt hatten. Wenn die der Thermostatentemperatur entsprechende kritische Mischung dargestellt worden war, wurde die Temperatur ein wenig herabgesetzt, und nach eingetretenem Gleichgewicht, das durch Schütteln der Lösungen erreicht wurde, die Konzentration des Kolloids in den gebildeten Schichten bestimmt. Es wurde die Temperatur dann nochmals um einen kleinen Betrag erniedrigt und die Gleichgewichtskonzentration bei der neuen Temperatur gemessen usw. Die eigentliche colorimetrische Messung wurde nicht bei der Temperatur der Gleichgewichtseinstellung, wo die kritische Opalescenz störend wirkt, sondern bei etwas höherer Temperatur ausgeführt.

4. Die Versuchsergebnisse.

Die ersten Versuche wurden mit kolloidem Arsentrisulfid, die Hauptversuche mit kolloiden Chromihydroxydlösungen ausgeführt.

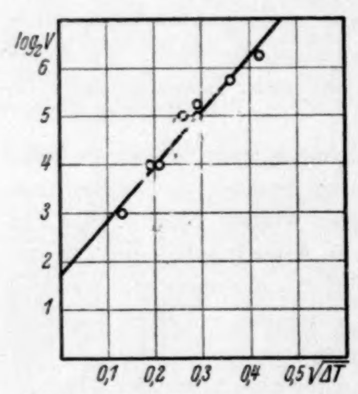


Fig. 1. Verteilung von As_2S_3.

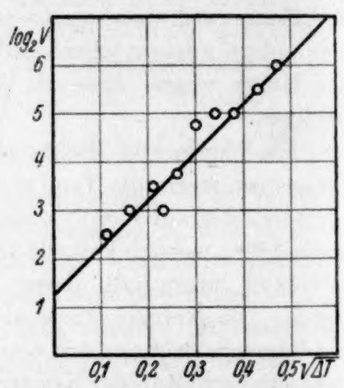


Fig. 2. Verteilung von As_2S_3.

Fig. 1 und 2 zeigen die Resultate einiger Arsentrisulfidversuche. Als Abszisse ist $\sqrt{\Delta T} = \sqrt{T_k - T}$ aufgetragen, als Ordinate $\log_2 V$, d. h. der mit der Basis 2 berechnete Logarithmus des Teilungsverhältnisses des Kolloids. V ist als

$$V = \frac{\text{Kolloidkonzentration in der Wasserschicht}}{\text{Kolloidkonzentration in der Alkoholschicht}}$$

gegeben.

Man sieht, dass für $\sqrt{\Delta T} = 0{\cdot}5$, d. h. bei einer 0·25 unterhalb der kritischen liegenden Temperatur, $\log_2 V = 7{\cdot}4$ und 6·2 ist, bzw. in dem durch Fig. 1 und 2 dargestellten Versuch. Die Konzentration des

Kolloids ist also in dieser Entfernung vom kritischen Punkt schon etwa **100mal** grösser in Wasser als in der Alkoholschicht.

Die Relation ist annähernd linear. Eine durch die Punkte gelegte Gerade geht doch nicht, wie von Gleichung (8) gefordert, durch den Anfangspunkt, was wahrscheinlich daher rührt, dass das Kolloid nicht homogen in bezug auf Teilchengrösse war.

In den Versuchen mit Chromihydroxyd wurde versucht ein Kolloid mit annähernd konstanter Teilchengrösse herzustellen.

Das kolloide Chromihydroxyd wurde durch Kochen einer Lösung von Chrominitrat mit Natriumhydroxyd nach der von BJERRUM[1]) angegebenen Methode dargestellt. 40 g $Cr(NO_3)_3 9 H_2O$ wurden in Wasser gelöst, 100 cm³ einer 2 norm. $NaOH$-Lösung zugesetzt und die Lösung auf 1 Liter mit Wasser verdünnt. Nach Kochen in 96 Stunden wurde die Lösung durch Ultrafiltration und Dialyse durch Collodiummembranen nach SÖRENSEN[2]) gereinigt. Die Verteilung des nach wiederholter Fraktionierung erhaltenen Kolloids entsprach jedoch nicht ganz der theoretischen Forderung der Gleichung (8), indem teils ein Kurvenverlauf wie in Fig. 1 und 2, teils eine zwar durch den Anfangspunkt gehende, aber etwas gegen die $\sqrt{T}$-Achse gekrümmte Kurve erhalten wurde. Wir deuten diesen Befund als durch ungenügende Homogenität des Kolloids verursacht.

In den Hauptversuchen wurde in der Weise verfahren, dass zunächst 400 cm³ der oben beschriebenen kolloiden Lösung durch ein dichtes Kolloidmembran ultrafiltriert und dadurch auf ein Volumen von 10 cm³ eingeengt wurde. Die zurückbleibende Lösung, aus der Elektrolyte und die kleinsten Partikeln durch die Ultrafiltration grösstenteils entfernt worden waren, wurde dann einer Verteilungsfraktionierung unterworfen, in der vom Prinzip der ungleichen Verteilung ungleich grosser Partikeln Gebrauch gemacht wurde. Als Verteilungsmedium dienten Wasser-Butyl-Äthylalkoholmischungen, deren Zusammensetzung von der kritischen etwas verschieden war. Die alkoholische Schicht, die weit grösser als die wässerige war, wurde abgelassen und dann sechsmal erneut, wodurch die kleineren Kolloidteilchen ausgewaschen wurden. Danach wurde noch dreimal in derselben Weise fraktioniert, bis schliesslich vier Fraktionen C_1, C_2, C_3 und C_4 erhalten wurden, in welchen die Reihe nach einer etwas zu-

[1]) BJERRUM, Z. physikal. Ch. **110**, 656. 1924. [2]) SÖRENSEN, C. r. Carlsberg **12**. 1917.

nehmenden Teilchengrösse erwartet werden konnte. Für diese vier Lösungen wurde dann das Teilungsverhältnis in Abhängigkeit von ΔT bestimmt.

Die Resultate der Konzentrationsmessungen sind in den Fig. 3 bis 8, worin die Darstellung mit der in Fig. 1 und 2 ganz übereinstimmend ist, wiedergegeben. Man sieht, dass in allen Fällen die Bestimmungen durch Gerade dargestellt werden können, die mit genügender Annäherung durch den Nullpunkt gehen. Es ist also Gleichung (8) für diese Lösungen verifiziert. Ferner sieht man, dass die Neigung der Geraden nicht sehr verschieden ist, d. h. der K-Wert und demnach die Teilchengrösse recht nahe gleich für die benutzten Fraktionen ist. In den Fraktionen C_1 und C_2, worin die Partikeln kleiner sein sollten, ist die Neigung im Mittel 7·4, während für C_3 und C_4, worin grössere Partikeln erwartet werden müssen, die entsprechende Zahl 8·3 ist. Der Unterschied ist gering und in der erwarteten Richtung. Da bei der Fraktionierung vornehmlich die kleineren Partikeln entfernt worden sind, so kann man aus der Gleichheit der gemessenen Fraktionen in bezug auf Partikelgrösse schliessen, dass wahrscheinlich eine recht scharfe obere Grenze für die Teilchengrösse der angewandten kolloiden Chromihydroxydlösung existiert.

Schliesslich bemerkt man — als Hauptergebnis der Untersuchung —, dass die Konstante K hier, wenn auch kleiner als in den Versuchen mit As_2S_3, doch einen sehr grossen Wert besitzt. Für die Fraktion C_4 z. B. hat das Teilungsverhältnis für $\Delta T = 0{\cdot}25$ den Wert 17, das Kolloid ist also 0·25° unterhalb des kritischen Mischungspunktes 17 mal löslicher in der wässerigen als in der alkoholischen Phase. Für einige andere Kolloide, mit denen vorläufig Versuche angestellt worden sind, haben wir ein viel grösseres Verhältnis gefunden.

Die Einseitigkeit der Kolloidverteilung wird natürlich am deutlichsten hervortreten, wenn sie mit der gleichmässigen Verteilung molekulardisperser Substanzen verglichen wird. Bei einer Anzahl von farbigen Salzen und molekulardispersen Nichtelektrolyten haben wir gefunden, dass in einem Abstand von mehreren Graden von der kritischen Temperatur überhaupt kein wahrnehmbarer Farbunterschied zwischen den beiden Schichten besteht. Die Konstante der Gleichung (8) muss in einem solchen Falle jedenfalls kleiner als 0·05 sein, also mehr als 100 mal kleiner als die Konstante des kolloiden Chromihydroxyds. Als charakteristisches Beispiel sollen einige Versuche mit Kaliumpermanganat erwähnt werden. Wenn eine geringe Menge von

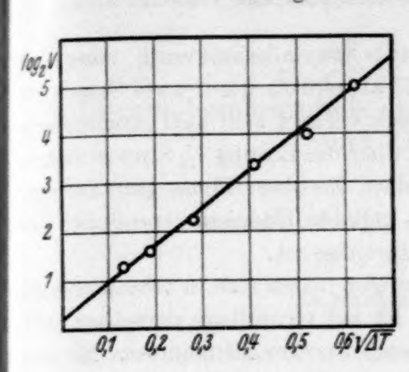


Fig. 3.
Verteilung von Chromihydroxyd (C_1)

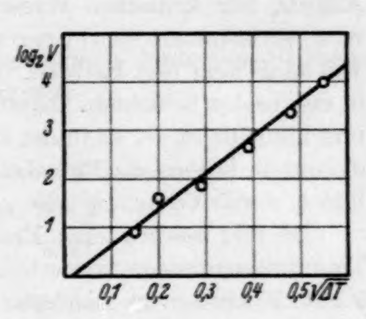


Fig. 4.
Verteilung von Chromihydroxyd (C_1).

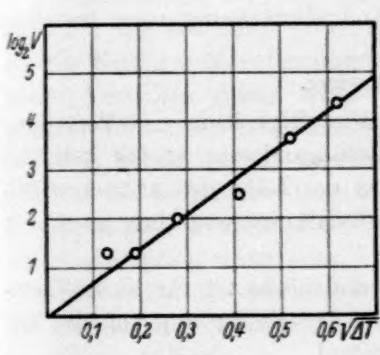


Fig. 5.
Verteilung von Chromihydroxyd (C_2).

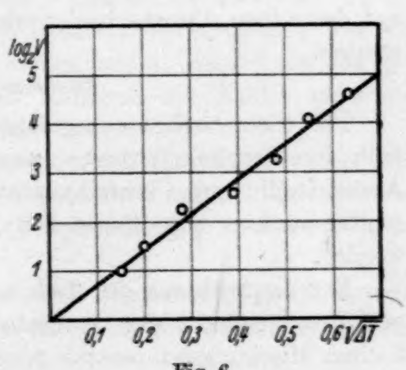


Fig. 6.
Verteilung von Chromihydroxyd (C_2).

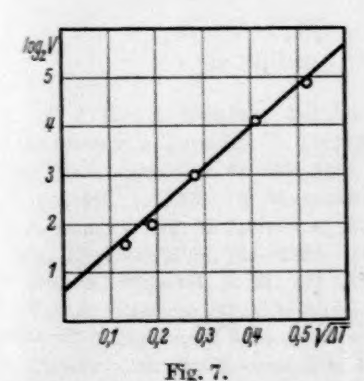


Fig. 7.
Verteilung von Chromihydroxyd (C_3).

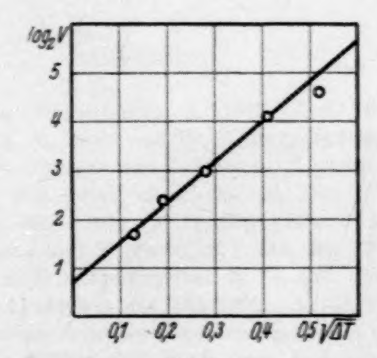


Fig. 8.
Verteilung von Chromihydroxyd (C_4).

$KMnO_4$ zur kritischen Wasser-Butyl-Äthylalkohollösung zugesetzt wird, so bekommt man, wenn schnell abgekühlt wird, zwei Schichten von ähnlichem rosa Farbton. Das Salz verteilt sich also gleichmässig in den beiden Schichten. Lässt man aber die Lösung $^1/_4$ Stunde stehen und kühlt dann ab, so findet man, dass die obere Phase ganz farblos, die untere braun ist. Es haben sich kolloide Reduktionsprodukte gebildet, deren Verteilung eine ganz einseitige ist.

Die hier beschriebenen Erscheinungen lassen sich in verschiedenen Trennungsmethoden verwerten. Es ist auf Grundlage derselben sehr leicht, Kolloide von molekulardispersen Stoffen zu trennen. Ebenso ist es möglich, Kolloide nach Teilchengrössen zu fraktionieren. In den obigen Versuchen mit Chromihydroxyd haben wir dieses Prinzip schon angewandt. In einer nachfolgenden Arbeit soll über andere, auf demselben Prinzip basierende Kolloidfraktionierungen berichtet werden.

Zusammenfassung.

Die theoretisch vorausgesehene Einseitigkeit in der Verteilung kolloider Partikeln zwischen zwei Lösungsmitteln ist für kolloides Arsentrisulfid und Chromihydroxyd in der Nähe des kritischen Mischungspunktes von Wasser-Butyl-Äthylalkoholgemischen verifiziert worden.

Der Logarithmus des Teilungsverhältnisses ist für kleine Temperaturunterschiede der Quadratwurzel der Entfernung von der kritischen Mischungstemperatur proportional.

Kopenhagen, Juni 1931.

Die Ultraviolettabsorption der geometrisch isomeren Stilbene und Zimtsäuren.

Von

Alexander Smakula und Albert Wassermann.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 6. 31.)

Es wird die Ultraviolettabsorption des cis-Stilbens und der cis-Zimtsäure im Frequenzbereich $88 \cdot 10^{13}$ bis $162 \cdot 10^{13}$ sec^{-1} mit der Absorption der entsprechenden trans-Verbindungen verglichen.

Unterschiede der physikalischen[1]) und insbesondere der optischen[2]) Eigenschaften geometrisch isomerer Verbindungen wurden oft zur Konfigurationsbestimmung herangezogen. Auch kann das optische Verhalten dieser Körper zur Kenntnis der Kräfte zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittel beitragen[3]).

Wir haben deshalb in cis-trans-isomeren Äthylenderivaten den Einfluss der räumlichen Lage der Substituenten und den Einfluss des Lösungsmittels auf die durch die Äthylenbindung bewirkte Ultraviolettabsorption untersucht.

Es wurden die isomeren Stilbene und Zimtsäuren[4]) gewählt, weil die Maxima der Absorptionsbanden in einem gut zugänglichen Frequenzbereich liegen:

$H—C—C_6H_5$	$H—C—C_6H_5$
‖	‖
$H—C—C_6H_5$	$C_6H_5—C—H$
cis-Stilben	trans-Stilben

---

[1]) Z. B.: A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, S. 179ff. Jena 1904. A. Langseth, Z. physikal. Ch. **118**, 49. 1925. R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 483. 1928. K. v. Auwers und L. Harres, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 1. 1929. A. Wassermann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 559. 1930.
[2]) J. Errera und M. Lepingle, Bl. Soc. chim. Belg. (5) **11**, 150. 1925. J. Errera, Physikal. Z. **27**, 764. 1926. J. Errera und V. Henri, C. r. **181**, 548. 1925. P. Debye, Physikal. Z. **31**, 142. 1930. R. Wierl, Physikal. Z. **31**, 366. 1930.
[3]) Vgl. A. Wassermann, Z. physikal. Ch. (A) **146**, 418, **446**, 462. 1930. (A) **151**, 113. 1930. [4]) Messungen über die Absorption der Zimtsäuren wurden ausgeführt von H. Stobbe (Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 504. 1910), C. C. Baly und K. Schäfer (J. chem. Soc. London **93**, 1812. 1908), V. Henri, Etudes de Photochimie, S. 139. Paris 1919.

$$\begin{array}{ccc} H-C-COOH & \quad & H-C-C_6H_5 \\ \| & & \| \\ H-C-C_6H_5 & & HOOC-C-H \\ \text{cis-Zimtsäure} & & \text{trans-Zimtsäure.} \end{array}$$

Messmethode und Präparate.

Die Absorptionsmessungen wurden mit einem lichtelektrischen Photometer ausgeführt. Die Apparatur bestand aus einem Quarzdoppelmonochromator und lichtelektrischen Zellen[1]). Im Frequenzgebiet oberhalb $150 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$ wurden statt Quarz- 40°-Steinsalzprismen benutzt. Als Lichtquellen dienten *Hg*-Lampen und Funkenstrecken von *Cd*, *Au*, *Al* und *Mg*. Die Inkonstanz der Lichtintensität der Funkenstrecken wurde, wie bekannt, durch eine zweite lichtelektrische Zelle eliminiert. Die Absorption des Lösungsmittels und Reflexionsverluste wurden durch Differenzmessung von Lösung und Lösungsmittel in zwei gleichartigen Küvetten ausgeschaltet.

Die molaren Absorptionskoeffizienten β wurden nach der Formel

$$\beta = \frac{1}{c \cdot d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2{\cdot}3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I} \cdot [\mathrm{cm}^2/\mathrm{Mol}]\,^{2)}$$

berechnet, in der d die Dicke der Küvette in Zentimeter bedeutet, c die Konzentration in $\mathrm{Mol/cm}^3$, I_0 durchgelassene Intensität (gemessen durch den Ausschlag des Einfadenelektrometers), wenn das Lösungsmittel sich im Strahlengang befindet und I die Intensität bei der zu untersuchenden Lösung.

Die Genauigkeit der in den folgenden Kurven eingezeichneten Absorptionskoeffizienten beträgt 2 bis 3%. Wir haben mit Absicht nur die stärksten Absorptionen berücksichtigt.

Sämtliche Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Die Einwaagen (2 bis 6 mg) wurden auf einer Mikrowaage in geeichten Messkolben von 25 bis 100 cm³ auf 3‰ genau abgewogen.

Cis-Stilben[3]) wurde durch Hydrierung von Tolan erhalten. Dieses wurde einmal nach W. Schlenk und E. Bergmann[4]), dann aber auch nach R. Fittig[5]) dargestellt. Zur Hydrierung des Tolans erwies es sich als vorteilhaft, zum Katalysator die alkoholische Tolanlösung nicht auf einmal, sondern in kleinen Portionen zuzuschütten.

---

[1]) R. W. Pohl, Naturw. **15**, 433. 1927. [2]) In der Bezeichnungsweise des Absorptionskoeffizienten schliessen wir uns O. Warburg an. Siehe z. B.: Bioch. Z. **202**, 202. 1928. [3]) Für die Überlassung des cis-Stilbens und die Angaben über die Darstellung sprechen wir Herrn Dr. A. Winterstein unseren herzlichsten Dank aus. [4]) W. Schlenk und E. Bergmann, Lieb. Ann. **463**, 76. 1928. [5]) R. Fittig, Lieb. Ann. **168**, 74. 1873.

Zu 2 g *Pd*-$BaSO_4$ wurden viermal je 2 g Tolan gelöst in je 60 cm³ warmem absolutem Alkohol zugefügt. Nach 1 Stunde war jeweils die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Nachdem der Katalysator abfiltriert wurde und nach Entfernung des Alkohols wurde im Vakuum destilliert. Sdp. 143° (13 mm) und 150° (19 mm). Ausbeute 6·5 g cis-Stilben aus 8 g Tolan.

Trans-Stilben wurde nach T. Curtius und R. Jay[1]) dargestellt und durch Destillation und Kristallisation sorgfältig gereinigt[2]). Schmp. 125°.

Zur Darstellung der cis-Zimtsäure wurde die Vorschrift von C. Paal und W. Hartmann[3]) befolgt. 5·8 g phenylpropiolsaures Natrium[4]) wurden in 100 cm³ Palladiumsol (Gehalt 0·1 g *Pd*) gelöst. Nach $^1/_2$ Stunde war die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Die Reinigung der cis-Zimtsäure erfolgte durch Kristallisation aus Wasser und Pentan. Es wurde ausschliesslich die Säure vom Schmp. 68° erhalten. Ausbeute 1 g.

Trans-Zimtsäure wurde durch wiederholte Kristallisation aus Wasser gereinigt. Schmelzpunkt von Anfang an 132°.

Zur Darstellung der Natriumsalze wurde zu den im Messkolben befindlichen Säuren aus einer geeichten Bürette titrierte CO_2-freie Natronlauge[5]) zugefügt und mit Leitfähigkeitswasser zur Marke aufgefüllt.

Ergebnisse der Messungen.

In allen folgenden Figuren wurde als Ordinate der molare Absorptionskoeffizient in cm²/Mol und als Abszisse die Frequenz in $\sec^{-1}$ aufgetragen.

Aus den Fig. 1 bis 3 stellen wir in den folgenden Tabellen 1 bis 10 die maximalen molaren Absorptionskoeffizienten und die den Banden entsprechenden Frequenzen zusammen. Zur besseren Orientierung sind in Klammern die Wellenlängen in Millimikron angegeben.

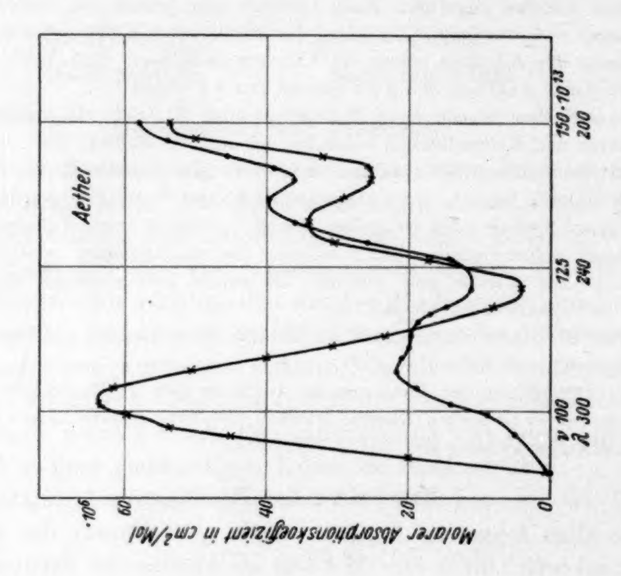
Beiden Stilbenen entsprechen im untersuchten Gebiet drei Banden, die wir mit I, II und III bezeichnen.

Tabelle 1. **Lagen der Absorptionsbanden des cis-Stilbens in Frequenzen ($\sec^{-1}$).**

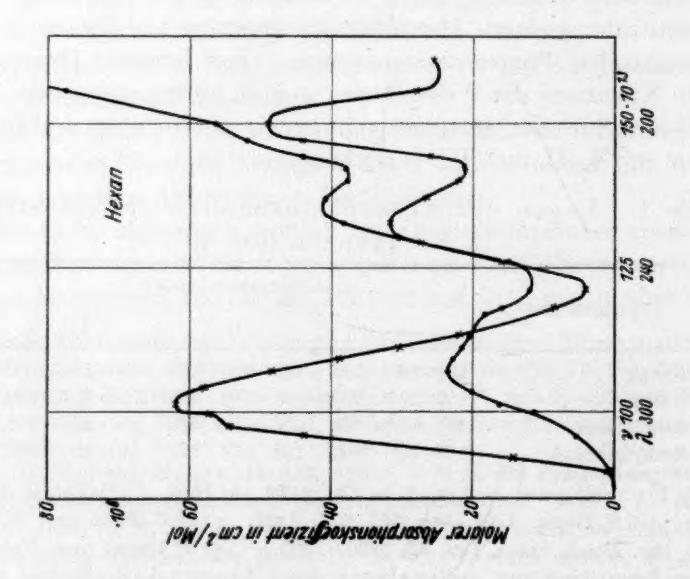
Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$107 \cdot 10^{13}$ (280)	$135 \cdot 10^{13}$ (222)	$150 \cdot 10^{17}$ (200)
Äther	$107 \cdot 10^{13}$ (280)	$135 \cdot 10^{13}$ (222)	$150 \cdot 10^{17}$ (200)
Äthylalkohol	$107 \cdot 10^{13}$ (280)	$135 \cdot 10^{13}$ (222)	$150 \cdot 10^{17}$ (200)
Methylalkohol	$107 \cdot 10^{13}$ (280)	$135 \cdot 10^{13}$ (222)	$150 \cdot 10^{17}$ (200)

[1]) T. Curtius und R. Jay, J. pr. Ch. (2) **39**, 45. 1889. [2]) Vgl. J. Meisenheimer und F. Heim, Lieb. Ann. **355**, 274. 1907. [3]) C. Paal und W. Hartmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **42**, 3930. 1909. [4]) Präparat von Kahlbaum. [5]) Über Darstellung und Aufbewahrung dieser Lauge vgl. Z. physikal. Ch. (A) **146**, 438. 1930.





Aether
Molarer Absorptionskoeffizient in cm²/Mol
·10⁶
60
40
20
0
ν 100
λ 300
125
240
150·10¹³
200



Hexan
Molarer Absorptionskoeffizient in cm²/Mol
80
·10⁶
60
40
20
0
ν 100
λ 300
125
240
150·10¹³
200

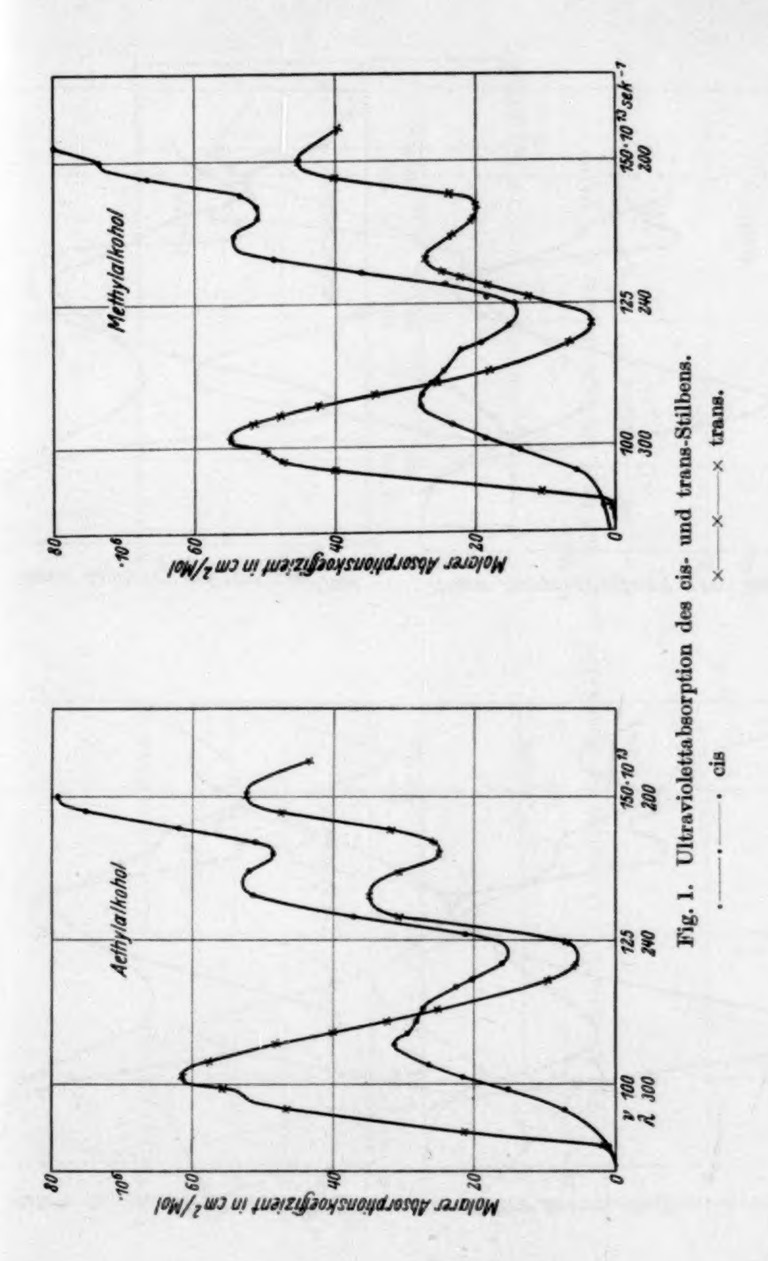
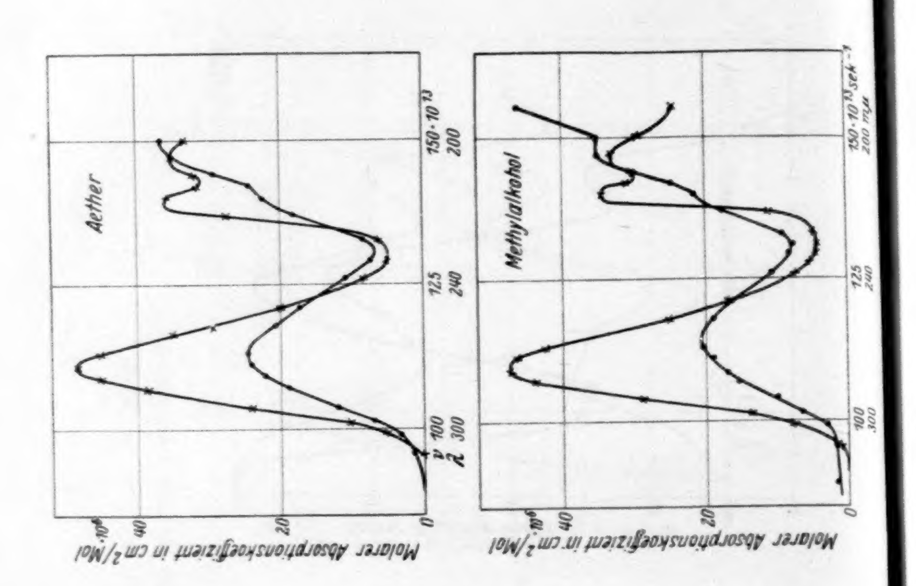
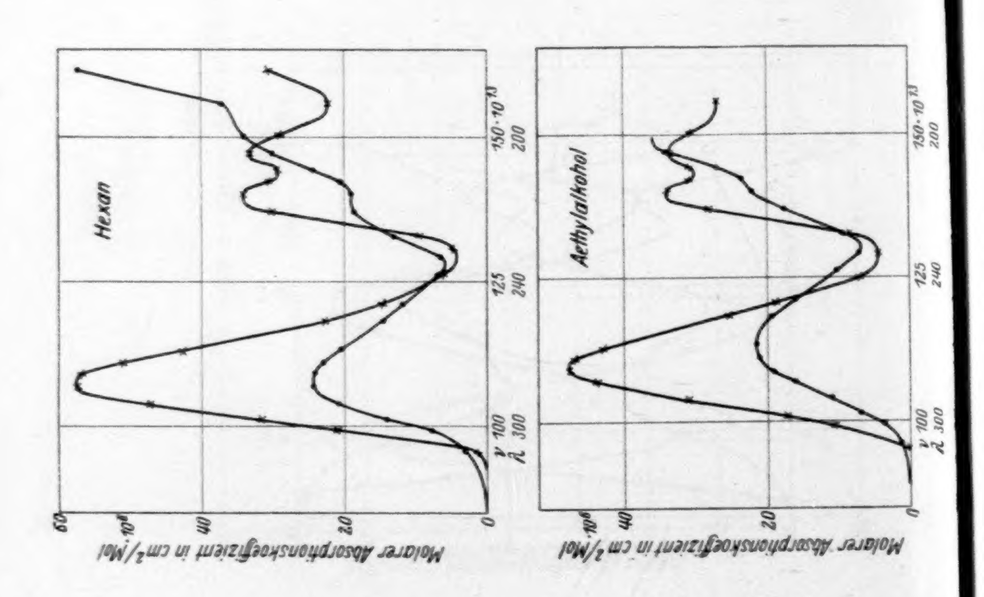


Fig. 1. Ultraviolettabsorption des cis- und trans-Stilbens.

•——•——• cis ×——×——× trans.


Aether
Methylalkohol
Molarer Absorptionskoeffizient in cm²/Mol
0
20
40
·10⁶
ν 100
λ 300
125
240
150·10¹³
200
150·10¹³ sek⁻¹
200 mμ


Hexan
Aethylalkohol
Molarer Absorptionskoeffizient in cm²/Mol
0
20
40
60
·10⁶
ν 100
λ 300
125
240
150·10¹³
200

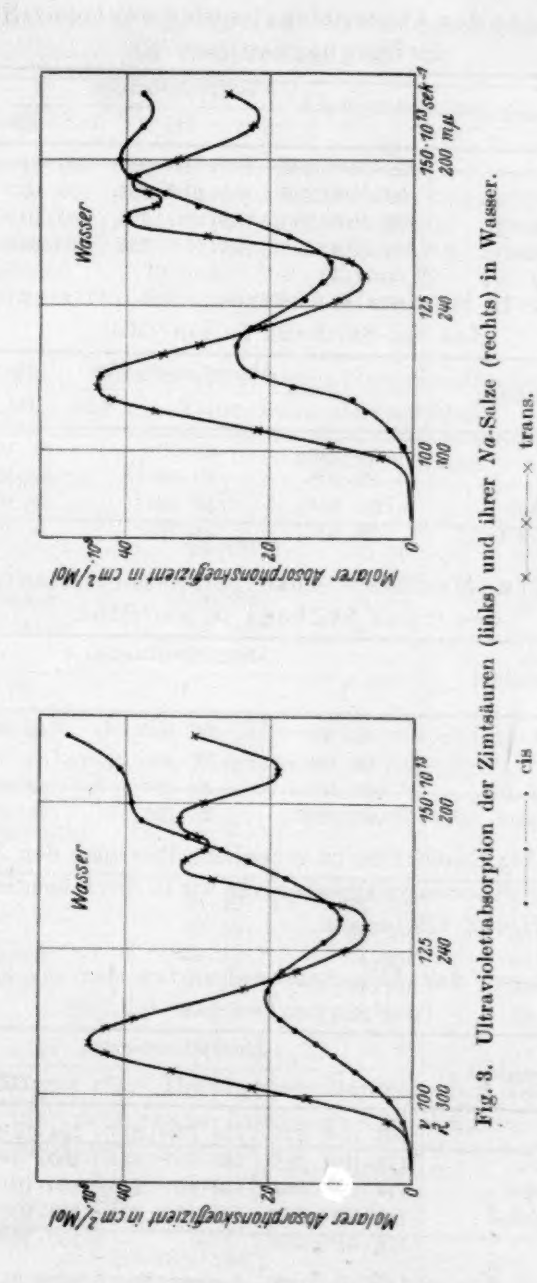


Fig. 3. Ultraviolettabsorption der Zimtsäuren (links) und ihrer *Na*-Salze (rechts) in Wasser.

•——•——• cis ×——×——× trans.

Tabelle 2. Lagen der Absorptionsbanden des trans-Stilbens[1]) in Frequenzen (sec^{-1}).

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$102 \cdot 10^{13}$ (295)	$133 \cdot 10^{13}$ (226)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
Äther	$102 \cdot 10^{13}$ (295)	$133 \cdot 10^{13}$ (226)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
Äthylalkohol	$102 \cdot 10^{13}$ (295)	$133 \cdot 10^{13}$ (226)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
Methylalkohol	$102 \cdot 10^{13}$ (295)	$133 \cdot 10^{13}$ (226)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)

Tabelle 3. Maximale Absorptionskoeffizienten des cis-Stilbens in cm²/Mol.

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$24 \cdot 10^6$	$41 \cdot 10^6$	$57 \cdot 10^6$
Äther	$23 \cdot 10^6$	$40 \cdot 10^6$	$58 \cdot 10^6$
Äthylalkohol	$31 \cdot 10^6$	$53 \cdot 10^6$	$79 \cdot 10^6$
Methylalkohol	$28 \cdot 10^6$	$54 \cdot 10^6$	$74 \cdot 10^6$

Tabelle 4. Maximale Absorptionskoeffizienten des trans-Stilbens in cm²/Mol.

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$62 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$	$49 \cdot 10^6$
Äther	$64 \cdot 10^6$	$34 \cdot 10^6$	$55 \cdot 10^6$
Äthylalkohol	$62 \cdot 10^6$	$35 \cdot 10^6$	$53 \cdot 10^6$
Methylalkohol	$55 \cdot 10^6$	$27 \cdot 10^6$	$45 \cdot 10^6$

Aus den Fig. 2 und 3 ist zu erkennen, dass auch den Zimtsäuren drei Absorptionsbanden entsprechen, die wir in den folgenden Tabellen wie oben I, II und III nennen.

Tabelle 5. Lagen der Absorptionsbanden der cis-Zimtsäure in Frequenzen (sec^{-1}).

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$108 \cdot 10^{13}$ (278)	$138 \cdot 10^{13}$ (217)	$154 \cdot 10^{13}$ (195)
Äther	$113 \cdot 10^{13}$ (266)	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
Äthylalkohol	$114 \cdot 10^{13}$ (264)	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
Methylalkohol	$115 \cdot 10^{13}$ (262)	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
Wasser	$116 \cdot 10^{13}$ (258)	— —	$150 \cdot 10^{13}$ (200)

[1]) Vgl. C. C. Baly und W. B. Tuck, J. chem. Soc. London **93**, 1902. 1908.

Tabelle 6. **Lagen der Absorptionsbanden der trans-Zimtsäure in Frequenzen (sec^{-1}).**

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$108 \cdot 10^{13}$ (279)	$140 \cdot 10^{13}$ (215)	$147 \cdot 10^{13}$ (204)
Äther	$111 \cdot 10^{13}$ (270)	$140 \cdot 10^{13}$ (215)	$147 \cdot 10^{13}$ (204)
Äthylalkohol	$110 \cdot 10^{13}$ (273)	$140 \cdot 10^{13}$ (215)	$147 \cdot 10^{13}$ (204)
Methylalkohol	$109{\cdot}5 \cdot 10^{13}$ (274)	$140 \cdot 10^{13}$ (215)	$147 \cdot 10^{13}$ (204)
Wasser	$109 \cdot 10^{13}$ (275)	$140 \cdot 10^{13}$ (215)	$147 \cdot 10^{13}$ (204)

Tabelle 7. **Maximale Absorptionskoeffizienten der cis-Zimtsäure in cm^2/Mol.**

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$24 \cdot 10^6$	$19 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$
Äther	$25 \cdot 10^6$	$24 \cdot 10^6$	$37 \cdot 10^6$
Äthylalkohol	$22 \cdot 10^6$	$24 \cdot 10^6$	$36 \cdot 10^6$
Methylalkohol	$21 \cdot 10^6$	$22 \cdot 10^6$	$35 \cdot 10^6$
Wasser	$20 \cdot 10^6$	—	$40 \cdot 10^6$

Tabelle 8. **Maximale Absorptionskoeffizienten der trans-Zimtsäure in cm^2/Mol.**

Lösungsmittel	Absorptionsbanden		
	I	II	III
Hexan	$58 \cdot 10^6$	$34 \cdot 10^6$	$33 \cdot 10^6$
Äther	$49 \cdot 10^6$	$36 \cdot 10^6$	$35 \cdot 10^6$
Äthylalkohol	$48 \cdot 10^6$	$34 \cdot 10^6$	$34 \cdot 10^6$
Methylalkohol	$48 \cdot 10^6$	$34 \cdot 10^6$	$33 \cdot 10^6$
Wasser	$45 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$

Tabelle 9. **Lagen der Absorptionsbanden der *Na*-Salze der cis- und trans-Zimtsäure in Wasser.**

	Absorptionsbanden		
	I	II	III
cis	$118 \cdot 10^{13}$ (254)	— —	$150 \cdot 10^{13}$ (200)
trans	$111 \cdot 10^{13}$ (269)	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	$146 \cdot 10^{13}$ (206)

Tabelle 10. **Maximale Absorptionskoeffizienten der *Na*-Salze der cis- und trans-Zimtsäure in Wasser.**

	Absorptionsbanden		
	I	II	III
cis	$25 \cdot 10^6$	—	$42 \cdot 10^6$
trans	$44 \cdot 10^6$	$40 \cdot 10^6$	$39 \cdot 10^6$

Diskussion der Ergebnisse.

1. Aus den Kurven und Tabellen ist zu ersehen, dass den Stilbenen und Zimtsäuren in allen untersuchten Lösungsmitteln zwischen $90 \cdot 10^{13}$ und $155 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$ drei Banden I, II und III entsprechen. Es kam uns vor allem darauf an, die Schwerpunkte der Banden festzustellen. Auf die feinere Struktur sind wir nicht eingegangen. Andeutungen für eine Aufspaltung der Maxima sehen wir z. B. in den Banden I der Stilbene.

Bei der Zuordnung der Banden I, II und III zu einzelnen Atombindungen kommt bei den Stilbenen vor allem die Äthylenbindung und der Benzolkern in Betracht. Bei den Zimtsäuren kommt noch die Carbonylgruppe dazu. Nach im Gang befindlichen Untersuchungen können wir die Bande I mit grosser Wahrscheinlichkeit der Äthylenbindung zuschreiben. Im folgenden wollen wir uns ausschliesslich mit dieser Bande I beschäftigen, da beim cis-Stilben und bei der cis-Zimtsäure die Banden II und III zum Teil stark überlagert sind.

2. Die Ergebnisse zeigen, dass in den trans-Formen des Stilbens und der Zimtsäure die Höhen der durch die Äthylenbindung bewirkten Absorptionsbanden (I) mehr als doppelt so gross sind als in den entsprechenden cis-Verbindungen. Gleichzeitig liegen die Absorptionsmaxima der trans-Körper bei kleinerer Frequenz.

Die Brechungsindices und Dispersionen der Zimtsäuren in alkoholischer Lösung wurden von J. W. Brühl[1]) bestimmt. Es ergab sich wie in anderen Fällen[2]) für die cis-Verbindung ein kleineres molares Brechungs- und Dispersionsvermögen.

Im vorliegenden Falle entspricht demnach dem geringen molekularen Brechungsvermögen der cis-Zimtsäure eine geringere Höhe der Äthylenbande.

[1]) J. W. Brühl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **29**, 2902. 1896. [2]) Siehe z. B. K. Eisenlohr, Spektroskopie organischer Verbindungen. Stuttgart 1912. Sowie W. Hückel, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 91ff. Leipzig 1931.

Sowohl in den Zimtsäuren als auch in den Stilbenen ist die Äthylenbindung nach beiden Seiten hin mit ungesättigten Gruppen konjugiert (Benzoldoppelbindungen bzw. Carbonylgruppe). Dies scheint für die relativen Unterschiede der Höhen der Äthylenbande in cis- und trans-Verbindung eine Rolle zu spielen. Im Dichloräthylen ergeben sich nämlich für die Äthylenbande der raumisomeren Formen viel geringere Unterschiede.

3. Die *Na*-Salze der cis- und trans-Zimtsäuren in Wasser unterscheiden sich in ihrem Absorptionsverhalten nur wenig von den undissoziierten Säuren. Die freie elektrische Ladung der Carbonylgruppe hat also einen verhältnismässig kleinen Einfluss auf die Absorption der Äthylenbindung.

4. Da die Lichtabsorption einer gelösten Verbindung vom Lösungsmittel abhängig ist, wurden die Absorptionskurven in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen.

Bei den Stilbenen wird die Höhe der Absorptionsbande wenig, die Lage gar nicht vom Lösungsmittel beeinflusst.

Ersetzt man eine C_6H_5-Gruppe durch die $COOH$-Gruppe, so zeigt sich bei den Zimtsäuren im Gegensatz zu den Stilbenen beträchtliche Abhängigkeit der Absorption vom Lösungsmittel. Bei der cis-Zimtsäure verschiebt sich das Absorptionsmaximum zu grösserer Frequenz, wenn man zu stärker polaren Lösungsmitteln übergeht. Bei der trans-Zimtsäure ist die Frequenz des Maximums in Äther zwar grösser als in Hexan, verschiebt sich jedoch beim Übergang zu Alkohol und Wasser wieder zu kleineren Frequenzen. Hier besteht also keine einfache Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Nach Scheibe[1]) verschiebt sich das Absorptionsmaximum des Acetons (Carbonylgruppe) zu grösseren Frequenzen, das Maximum der Äthylenbande im Phoron oder Mesityloxyd zu kleineren Frequenzen, je stärker polar die verwendeten Lösungsmittel sind. Scheibe[2]) fasst die Verschiebung der Absorptionsbande durch Lösungsmittel als eine charakteristische Eigenschaft des Chromophors auf.

Nach den hier mitgeteilten Ergebnissen kann aber die Äthylenbande bei zunehmender Dielektrizitätskonstante sich sowohl nach

[1]) G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 586. 1925. Vgl. auch H. Ley und B. Arends, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 137. 1931. [2]) Scheibe, loc. cit. sowie Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321, 2617. 1926. **60**, 1406. 1927. Vgl. auch Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928.

kleinen wie auch nach grossen Frequenzen verschieben, je nach der Natur und der räumlichen Lage der im Molekül enthaltenen Substituenten.

Auch die Höhe der Absorptionsbanden ist bei den Zimtsäuren gegen äussere Einflüsse empfindlich, wobei ebenfalls die Konfiguration der Moleküle eine Rolle spielt.

Zur Erklärung der Lösungsmittelabhängigkeit der untersuchten Spektra kann man nach SCHEIBE annehmen, dass je nach der Ladung des Chromophors positive oder negative Teile der Lösungsmitteldipole vom Chromophor angezogen werden. Die Verschiebung der Absorptionsbande beim Übergang aus einem unpolaren Lösungsmittel (Hexan) in ein polares Lösungsmittel ist ein Mass der Stärke dieser Anziehung. Diese Verschiebung kann auch durch die Substituenten mit denen der Chromophor, in unserem Falle also der Äthylenrest verknüpft ist, beeinflusst werden, was wohl damit zusammenhängt, dass der polare Charakter der Substituenten die Ladung der Äthylengruppe verändert.

Auf einen Zusammenhang zwischen Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbanden und Reaktionsfähigkeit haben SCHEIBE[1]) und HEROLD und WOLF[2]) hingewiesen. Nun wurde von K. PUKALL[3]) und C. PAAL und H. SCHIEDEWITZ[4]) gezeigt, dass die cis-Zimtsäure Brom rascher addiert und durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidem *Pd* rascher zu Phenylpropionsäure reduziert wird als die isomere trans-Verbindung. Es scheint also auch in vorliegendem Falle die Äthylenbindung der cis-Zimtsäure, deren Absorptionsspektrum durch Lösungsmittel stark beeinflusst wird, reaktionsfähiger zu sein.

Zusammenfassung.

Die Ultraviolettabsorption der geometrisch isomeren Stilbene und Zimtsäuren wurde im Frequenzbereich $85 \cdot 10^{13}$ bis $162 \cdot 10^{13}$ sec^{-1} gemessen.

Die Lage und Höhe der durch die Äthylenbindung bewirkten Absorptionsbande hängt ab:

1. von der Natur der im Molekül vorhandenen Substituenten. Das Absorptionsmaximum der Äthylenbande liegt bei den Stilbenen im Vergleich zu den Zimtsäuren bei kleinerer Frequenz.

---

[1]) G. SCHEIBE, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1406. 1927, loc. cit. [2]) W. HEROLD und K. L. WOLF, Z. physikal. Ch. (B) **12**, 194. 1931. [3]) K. PUKALL, Diss., Breslau 1927. [4]) C. PAAL und H. SCHIEDEWITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1221. 1927.

2. Von der räumlichen Anordnung der Substituenten. Die Höhe der Äthylenbande ist für trans-Stilben und trans-Zimtsäure mehr als doppelt so gross als für die entsprechenden cis-Verbindungen. Gleichzeitig liegen die Maxima der trans-Körper bei kleinerer Frequenz.

3. Vom verwendeten Lösungsmittel. Die Höhe der Äthylenbande beider Stilbene wird durch die untersuchten Lösungsmittel wenig beeinflusst, die Lage gar nicht.

Bei der cis-Zimtsäure verschiebt sich die Äthylenbande zu grösserer Frequenz, wenn die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels zunimmt. Bei der trans-Zimtsäure besteht keine einfache Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels.

Herrn Prof. Dr. K. W. Hausser und Herrn Prof. Dr. R. Kuhn danken wir herzlich für ihr liebenswürdiges Interesse.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung,
Institut für Physik und Institut für Chemie.

Ultraviolettabsorption und Isomerie der Maleinsäure und der Fumarsäure.

Von

Albert Wassermann und Alexander Smakula.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 12. 6. 31.)

Die Ultraviolettabsorption der Malein- und Fumarsäure und einiger Derivate wird bis zur Frequenz $160 \cdot 10^{13}\ \mathrm{sec}^{-1}$ gemessen und die Konstitution der Maleinsäure besprochen.

Das physikalische Verhalten der Maleinsäure und ihrer Ester wird durch die übliche Formel (I) nicht befriedigend dargestellt. Man hat deshalb in letzter Zeit die von R. Anschütz[1]) aufgestellte Formel (II) diskutiert:

```
              O                          OH
            //                          /
     HC—C—OH                   HC—C—OH
      ||                          ||    \
(I)   ||                   (II)   ||     O
     HC—C—OH                   HC—C/
          \\                         \\
            O                          O
```

So spricht für Formel (II) der Quotient der ersten und zweiten Dissoziationskonstante ($K_1 : K_2$) der Maleinsäure, der beträchtlich abweicht von normalen cis-Dicarbonsäuren, an deren Konstitution kein Zweifel sein kann[2]).

	$K_1 : K_2$ (Wasser)	$K_1 : K_2$ (50%-Methylalkohol)
Maleinsäure	35000	310000
cis-Äthylenoxyddicarbonsäure	65	81
cis-Cyclobutan-1, 2-dicarbonsäure	28	149

Auch die Brechungsindices und Dispersionen einer Anzahl von Derivaten der Maleinsäure lassen sich nach K. v. Auwers und L. Harres[3]) mit der Formel (I) der Maleinsäure schwer vereinbaren.

---

[1]) R. Anschütz, Lieb. Ann. **259**, 137. 1890. Vgl. auch Lieb. Ann. **461**, 155. 1928. [2]) A. Wassermann, Helv. chim. Acta **13**, 223. 1930. [3]) K. v. Auwers und L. Harres, Die Konstitution der Maleinsäuren (Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1678. 1929).

Ausser einer optischen Untersuchung im sichtbaren Gebiet kann möglicherweise zur Kenntnis der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure auch ein Vergleich ihrer Ultraviolettabsorption beitragen. Wir haben deshalb die Absorptionskurven der beiden Säuren und einiger ihrer Derivate bestimmt[1]).

Zunächst werden wir den Einfluss der mit dem Äthylenrest verknüpften Substituenten und die Wirkung der Lösungsmittel auf Lage und Höhe der durch die Äthylenbindung bewirkten Absorptionsbande betrachten.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse soll sodann die Konstitution der Maleinsäure besprochen werden.

Ergebnisse der Messungen (Absorptionskurven).

Die Messapparatur und die Genauigkeit der Messungen sind in der vorangehenden Mitteilung beschrieben worden. Die folgenden Figuren entsprechen den Darstellungen auf S. 356—359. Wie dort wurde als Abszisse die Frequenz in sec^{-1} und als Ordinate der nach S. 354 berechnete molare Absorptionskoeffizient in cm^2/Mol aufgetragen.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Reproduzierbarkeit der Messungen. Maximaler molarer Absorptionskoeffizient der Maleinsäure in Wasser.

Datum der Messung	Konzentration in Mol/cm³	Maximaler Absorptionskoeffizient in cm²/Mol
4. Dez. 1930	$1{\cdot}16 \cdot 10^{-7}$	$32{\cdot}5 \cdot 10^{6}$
13. „ 1930	$2{\cdot}20 \cdot 10^{-7}$	$31{\cdot}8 \cdot 10^{6}$
19. Jan. 1931	$4{\cdot}27 \cdot 10^{-7}$	$32{\cdot}4 \cdot 10^{6}$
20. „ 1931	$3{\cdot}36 \cdot 10^{-7}$	$32{\cdot}0 \cdot 10^{6}$

Die Reindarstellung der zu den Messungen verwendeten Fumar- und Maleinsäure und ihrer Dimethylester und des Maleinsäureanhydrids wurde in dieser Zeitschrift mitgeteilt[2]).

[1]) Die Ultraviolettabsorption der Fumar- und Maleinsäure wurde zwar schon wiederholt gemessen. R. Magini, J. Chim. physique **3**, 403. 1904. A. W. Stewart, J. chem. Soc. London **91**, 199, 1537. 1907. A. K. Macbeth und A. W. Stewart, J. chem. Soc. London **111**, 829. 1917. J. Bielecki und V. Henri, C. r. **157**, 372. 1913. Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 2596. 1914. Jedoch wurde in keinem Fall der in Wasser bei etwa 210 mμ liegende Schwerpunkt der Äthylenbande erreicht.
[2]) Z. physikal. Ch. (A) **146**, 428. 1930.

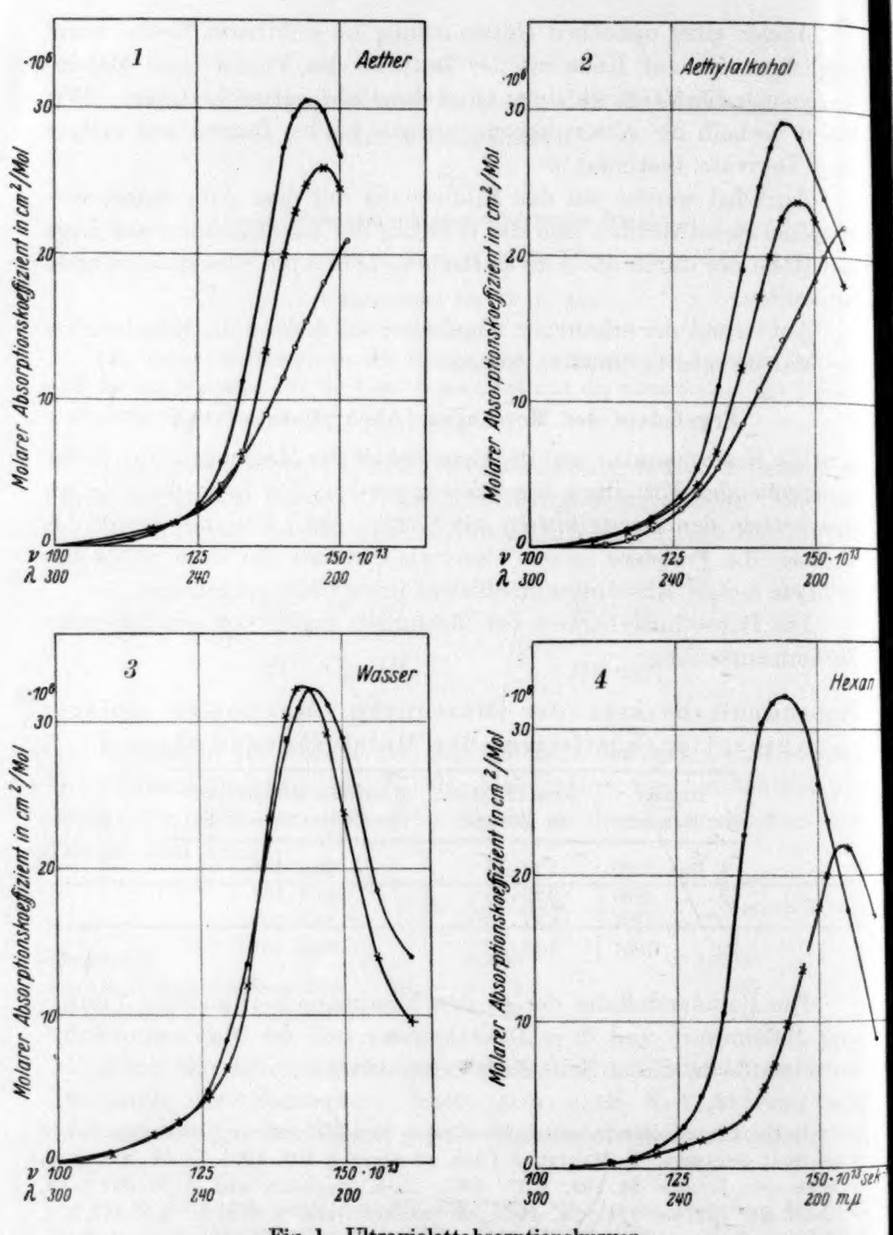


Fig. 1. Ultraviolettabsorptionskurven.

1. ○—○—○ Maleinsäure, ×—×—× Maleinsäureanhydrid, ·—·—· Fumarsäure.
2. ○—○—○ Maleinsäure, ×—×—× Maleinsäureanhydrid, ·—·—· Fumarsäure.
3. ×—×—× Maleinsäure, ·—·—· Fumarsäure.
4. ×—×—× Dimethylester der Maleinsäure, ·—·—· Dimethylester der Fumarsäure.

Zur Kenntnis der Konstitution der Maleinsäure sind die Ester mit optisch aktiven Alkoholen von Interesse. Wir haben deshalb auch

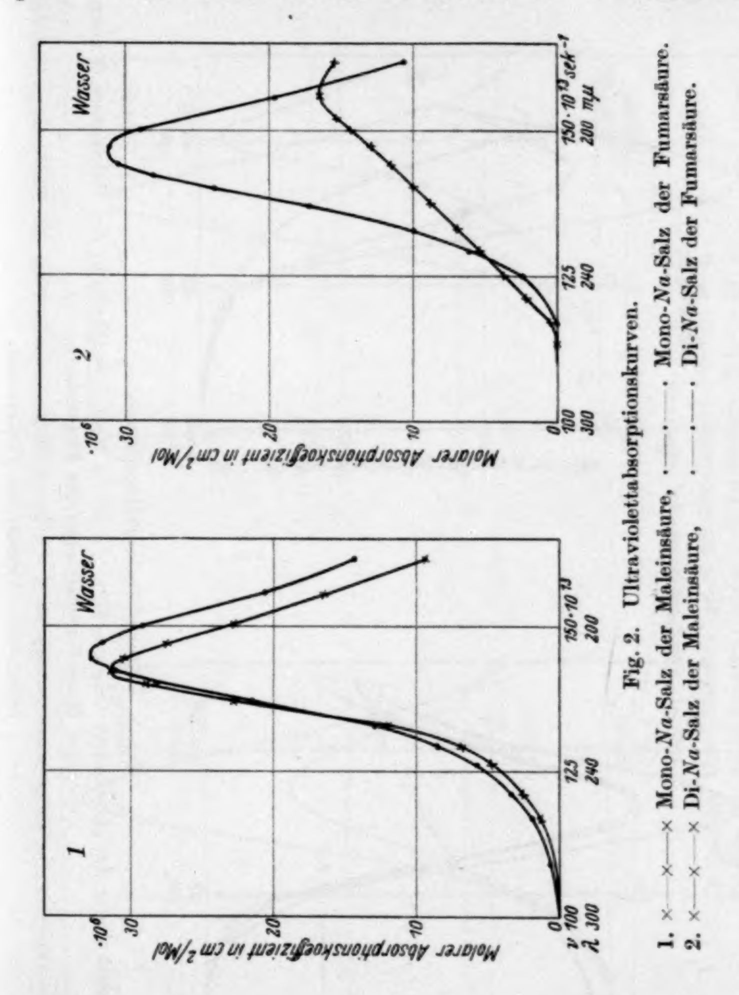


Fig. 2. Ultraviolettabsorptionskurven.

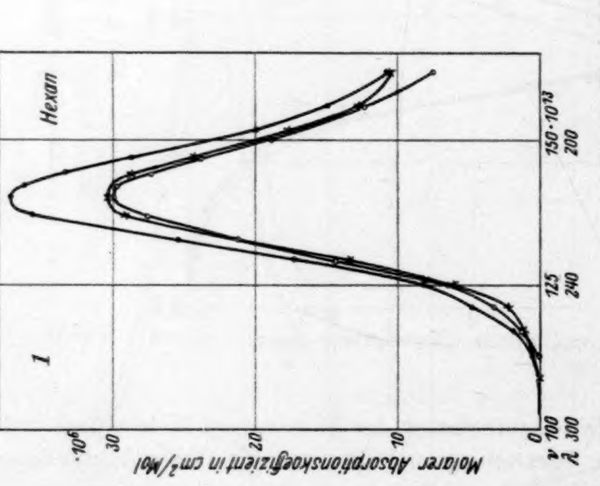
1. ×—×—× Mono-*Na*-Salz der Maleinsäure, ·—·—· Mono-*Na*-Salz der Fumarsäure.
2. ×—×—× Di-*Na*-Salz der Maleinsäure, ·—·—· Di-*Na*-Salz der Fumarsäure.

die Mono- und Di-*l*-menthylester der Fumar- und Maleinsäure untersucht. Über die Darstellung und die Isomerie dieser Verbindungen wird an anderer Stelle berichtet[1]).

Die Messungen sind in den Fig. 1 bis 4 zusammengestellt.

---

[1]) A. Wassermann, Lieb. Ann. 488, 211. 1931.



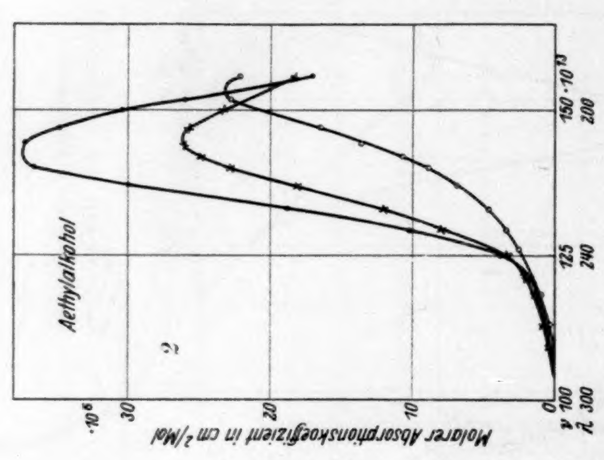
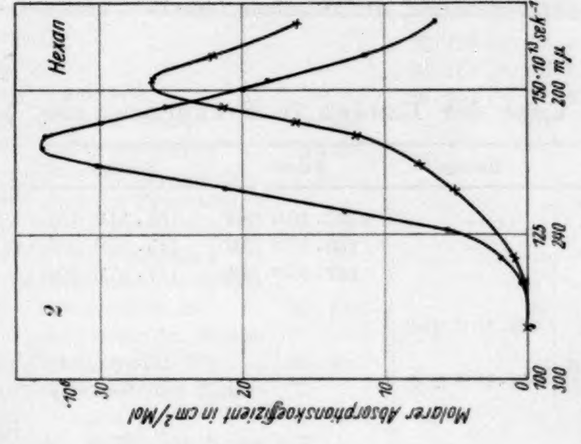


Fig. 3. Ultraviolettabsorptionskurven.

1. o——o——o Mono-l-menthylester der Maleinsäure (Schmp. 85°), ×——×——× Mono-l-menthylester der Maleinsäure (Schmp. 56°), ·——·——· Mono-l-menthylester der Fumarsäure.

2. o——o——o Mono-l-menthylester der Maleinsäure (Schmp. 85°), ×——×——× Mono-l-menthylester der Maleinsäure (Schmp. 56°), ·——·——· Mono-l-menthylester der Fumarsäure.



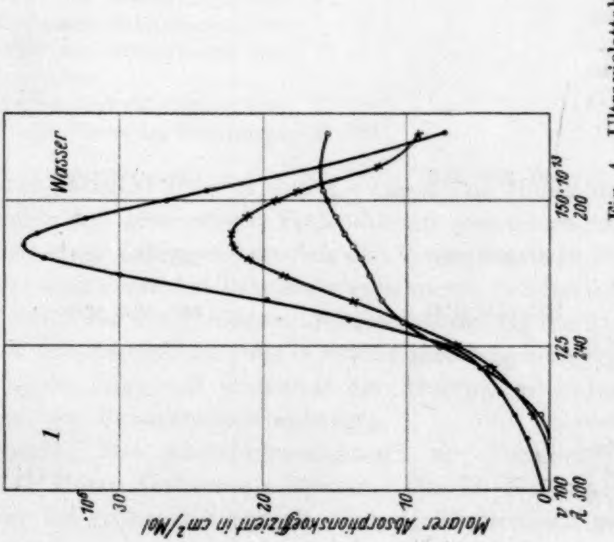


Fig. 4. Ultraviolettabsorptionskurven.

1. o—o—o *Na*-Salz des Mono-*l*-menthylesters der Maleinsäure (Schmp. 85°),
×—×—× *Na*-Salz des Mono-*l*-menthylesters der Maleinsäure (Schmp. 56°),
•—•—• *Na*-Salz des Mono-*l*-menthylesters der Fumarsäure.

2. ×—×—× Di-*l*-menthylester der Maleinsäure, •—•—• Di-*l*-menthylester der Fumarsäure.

Diskussion der Ergebnisse.

1. Der Fumar- und Maleinsäure, ihren Natriumsalzen und ihren *l*-Menthyl- und Dimethylestern sowie dem Maleinsäureanhydrid entspricht eine Absorptionsbande, die zwischen $140 \cdot 10^{13}$ und $160 \cdot 10^{13}$ sec^{-1} liegt.

Tabelle 1. **Lage der Banden in Frequenzen** (sec^{-1}).

Nr.	Substanz	Hexan	Äther	Alkohol	Wasser
1	Maleinsäure	—	$> 155 \cdot 10^{13}$ (194)	$> 156 \cdot 10^{13}$ (192)	$143 \cdot 10^{13}$ (210)
2	Fumarsäure	—	$145 \cdot 10^{13}$ (207)	$145 \cdot 10^{13}$ (207)	$145 \cdot 10^{13}$ (207)
3	Maleinsäureanhydrid	—	$147 \cdot 10^{13}$ (204)	$147 \cdot 10^{13}$ (204)	—
4	Maleinsäuredimethylester	$155 \cdot 10^{13}$ (194)	—	—	—
5	Fumarsäuredimethylester	$144 \cdot 10^{13}$ (208)	—	—	—
6	Mono-*Na*-Salz der Maleinsäure	—	—	—	$143 \cdot 10^{13}$ (210)
7	Mono-*Na*-Salz der Fumarsäure	—	—	—	$145 \cdot 10^{13}$ (207)
8	Di-*Na*-Salz der Maleinsäure	—		—	$156 \cdot 10^{13}$ (192)
9	Di-*Na*-Salz der Fumarsäure	—	—	—	$147 \cdot 10^{13}$ (204)
10	Mono-*l*-menthylester der Maleinsäure (Schmp. 85°)	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	—	$153 \cdot 10^{13}$ (196)	—
11	Mono-*l*-menthylester der Maleinsäure (Schmp. 56°)	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	—	$145 \cdot 10^{13}$ (207)	—
12	Mono-*l*-menthylester der Fumarsäure	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	—	$143 \cdot 10^{13}$ (210)	—
13	*Na*-Salz des Mono-*l*-menthylesters der Maleinsäure (Schmp. 85°)	—	—	—	$155 \cdot 10^{13}$ (194)
14	*Na*-Salz des Mono-*l*-menthylesters der Maleinsäure (Schmp. 56°)	—	—	—	$144 \cdot 10^{13}$ (209)
15	*Na*-Salz des Mono-*l*-menthylesters der Fumarsäure	—	—	—	$143 \cdot 10^{13}$ (210)
16	Di-*l*-menthylester der Maleinsäure	$152 \cdot 10^{13}$ (198)	—	—	—
17	Di-*l*-menthylester der Fumarsäure	$140 \cdot 10^{13}$ (214)	—	—	—

Tabelle 2. **Maximale molare Absorptionskoeffizienten der Banden in cm^2/Mol.**

Nr.	Substanz	Hexan	Äther	Alkohol	Wasser
1	Maleinsäure	—	$> 22 \cdot 10^6$	$> 22 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$
2	Fumarsäure	—	$33 \cdot 10^6$	$29 \cdot 10^6$	$32 \cdot 10^6$
3	Maleinsäureanhydrid	—	$26 \cdot 10^6$	$24 \cdot 10^6$	—
4	Maleinsäuredimethylester	$22 \cdot 10^6$	—	—	—
5	Fumarsäuredimethylester	$32 \cdot 10^6$	—	—	—
6	Mono-*Na*-Salz der Maleinsäure	—	—	—	$31 \cdot 10^6$
7	Mono-*Na*-Salz der Fumarsäure	—	—	—	$33 \cdot 10^6$
8	Di-*Na*-Salz der Maleinsäure	—	—	—	$16 \cdot 10^6$
9	Di-*Na*-Salz der Fumarsäure	—	—	—	$31 \cdot 10^6$
10	Mono-*l*-menthylester der Maleinsäure (Schmelzpunkt 85°)	$30 \cdot 10^6$	— —	$23 \cdot 10^6$	—
11	Mono-*l*-menthylester der Maleinsäure (Schmelzpunkt 56°)	$30 \cdot 10^6$	— —	$26 \cdot 10^6$	—
12	Mono-*l*-menthylester der Fumarsäure	$37 \cdot 10^6$	— —	$37 \cdot 10^6$	—
13	*Na*-Salz des Menthylesters der Maleinsäure (Schmelzpunkt 85°)	—	— —	—	$16 \cdot 10^6$
14	*Na*-Salz des Menthylesters der Maleinsäure (Schmelzpunkt 56°)	—	— —	—	$22 \cdot 10^6$
15	*Na*-Salz des Menthylesters der Fumarsäure	—	— —	—	$37 \cdot 10^6$
16	Di-*l*-menthylester der Maleinsäure	$26 \cdot 10^6$	—	—	—
17	Di-*l*-menthylester der Fumarsäure	$34 \cdot 10^6$	—	—	—

In den Tabellen 1 und 2 sind die Lagen und Höhen der Absorptionsbanden der gemessenen Verbindungen zusammengestellt. Die eingeklammerten Zahlen entsprechen den Wellenlängen in Millimikron.

Wir ordnen die in den Tabellen verzeichneten Banden der Äthylenbindung zu[1]). Bei den Stilbenen und Zimtsäuren lag die Absorptionsbande der Äthylenbindung zwar in beträchtlich langwelligerem Gebiet. Jedoch ist die Lage und Intensität der Absorptionsbande in hohem Masse von den Substituenten abhängig.

Beispiele: Das Absorptionsspektrum der Fumarsäure stimmt mit ihrem Mono-Natriumsalz überein. Das Di-Natriumsalz absorbiert zwar bei grösserer Frequenz, aber der Unterschied beträgt nur $2 \cdot 10^{13}\,sec^{-1}$.

Das Mono-Natriumsalz der Maleinsäure absorbiert auch an derselben Stelle wie die undissoziierte Säure. Das Di-Natriumsalz unter-

---

[1]) Vgl. S. 362 der vorangehenden Arbeit.

scheidet sich jedoch sowohl in der Lage als auch in der Höhe und Form der Absorptionskurve stark von der Maleinsäure:

	ν_{max} in sec^{-1}	β_{max} in cm^2/Mol
Maleinsäure	$143 \cdot 10^{13}$ (210)	$32 \cdot 10^6$
Mono-Natriumsalz der Maleinsäure	$143 \cdot 10^{13}$ (210)	$31 \cdot 10^6$
Di-Natriumsalz der Maleinsäure	$156 \cdot 10^{13}$ (192)	$16 \cdot 10^6$

Mono- und Di-*l*-menthylester der Fumarsäure absorbieren an derselben Stelle. Der Di-*l*-menthylester der Maleinsäure absorbiert jedoch bei grösserer Frequenz als die Maleinsäure-mono-*l*-menthylester.

Die Absorptionsbanden der Dimethylester liegen bei grösserer Frequenz als die der entsprechenden Di-*l*-menthylester.

2. Die Lösungsmittelabhängigkeit der Fumar- und Maleinsäure und ihrer Derivate unterscheidet sich beträchtlich. Die Äthylenbande der Maleinsäure verschiebt sich beim Übergang von Äther (schwach polares Lösungsmittel) zu Wasser (stark polares Lösungsmittel) zu kleinerer Frequenz, während die Lage der Äthylenbande der Fumarsäure vom Lösungsmittel unabhängig ist, was möglicherweise mit der Symmetrie des Fumarsäuremoleküls zusammenhängt (Symmetriezentrum).

Beide Mono-*l*-menthylester der Maleinsäure absorbieren in Hexan an derselben Stelle. Beim Übergang zum Alkohol verschiebt sich die Absorptionsbande des tieferschmelzenden Esters der Maleinsäure nur wenig (um $5 \cdot 10^{13}$ sec^{-1}) zu grösserer Frequenz, die des höher schmelzenden aber viel stärker (um $13 \cdot 10^{13}$ sec^{-1}). Am wenigsten wird auch hier die Absorption des Fumarsäure-mono-*l*-menthylesters vom Lösungsmittel beeinflusst.

Die vorliegenden Beispiele zeigen, wie stark die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorptionsbande ein und desselben Chromophors konstitutiven Einflüssen des Moleküls unterworfen ist.

Die Reaktionsfähigkeit der Äthylenbindungen der Fumar- und Maleinsäure ist verschieden. Von mehreren Autoren wurde die Kinetik der Anlagerung von *HOBr* an die Doppelbindung der beiden Säuren untersucht[1]). Ebenso hat man die Anlagerungsgeschwindig-

---

[1]) J. H. van 't Hoff, Etudes de Dynamique chimique, S. 103, 1884. L. Brunner und M. Krolikowski, Anz. Akad. Wiss. Krakau (A) **1910**, 192. E. Biilmann, Rec. Trav. chim. **36**, 313. 1914. J. Read und W. Reid, J. chem. Soc. London **1928**, 745, 1487.

keit vom Bisulfit[1]), Wasserstoffperoxyd[2]) und Wasserstoff[3]) an die beiden Säuren verglichen. In allen Fällen erfolgt Anlagerung an die Äthylenbindung der Maleinsäure, deren Absorptionsspektrum stark vom Lösungsmittel abhängig ist, bedeutend rascher als an die Äthylenbindung der isomeren Fumarsäure. Die Verhältnisse sind hier ähnlich wie bei cis- und trans-Zimtsäure.

Es liegt nun nahe, das verschiedene Ultraviolettabsorptionsverhalten der Fumar- und Maleinsäure und die verschiedene Reaktionsfähigkeit ihrer Äthylenbindungen auch mit den von B. TRUMPY[4]) gemessenen RAMAN-Spektren der Di-Natriumsalze der beiden Säuren in Zusammenhang zu bringen. Nach TRUMPY entspricht der reaktionsfähigeren Äthylenbindung der Maleinsäure eine RAMAN-Wellenzahl von 1646 cm^{-1}, während die entsprechende Wellenzahl der Fumarsäure 1656 cm^{-1} beträgt[5]).

3. Die maximalen Höhen der Äthylenbanden sind für die trans-Formen des Stilbens und der Zimtsäure mehr als doppelt so gross als für die entsprechenden cis-Verbindungen[6]). In Hexan ist die Absorptionshöhe der untersuchten Fumarester 1·3- bis 1·5mal grösser als die der entsprechenden Maleinester.

Für die Malein- und Fumarsäure selbst liess sich die Höhe der Äthylenbande in einem unpolaren Lösungsmittel nicht vergleichen, da die Maleinsäure zu kurzwellig absorbiert. In Wasser ist jedoch das Absorptionsmaximum gut messbar und stimmt innerhalb der Versuchsfehler für Fumar- und Maleinsäure überein (vgl. Nr. 1 und 2 in Tabelle 2). Einer Erklärung für die von den isomeren Zimtsäuren[6]) abweichenden Verhältnisse wollen wir uns vorläufig enthalten, da der Einfluss der Konstitution auf die Höhen der Absorptionsbanden zu wenig untersucht ist.

---

[1]) E. HÆGGLUND und A. RINGBOM, Z. anorg. Ch. **150**, 231. 1925. I. M. VAN DER ZANDEN, Rec. Trav. chim. **45**, 424. 1926. [2]) S. TANATAR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 1383. 1880. [3]) C. PAAL und H. SCHIEDEWITZ, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 1221. 1927. [4]) B. TRUMPY, Z. Physik **64**, 777. 1930. [5]) Die Frequenz um 1650 cm^{-1} wurde von TRUMPY der *C—O*-Bindung zugeordnet. Die Untersuchungen von A. DADIEU und K. W. F. KOHLRAUSCH (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1157. 1930) sowie R. LESPIEAU und M. BOURGUEL (Bl. Soc. chim. Belg. (4) **47**, 1365. 1930) zeigen jedoch, dass diese Frequenz der Äthylenbindung entsprechen muss. Vgl. auch die RAMAN-Spektra der Diäthylester der Fumar- und Maleinsäure (C. F. FOLLIOT, Physic. Rev. (2) **36**, 367. 1930). [6]) Voranstehende Mitteilung.

4. Das Absorptionsmaximum des Maleinsäureanhydrids liegt in Äther und Alkohol bei $147 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Maleinsäure absorbiert in denselben Lösungsmitteln bei einer grösseren Frequenz als $155 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Die Differenz ist also sicher grösser als $8 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$.

Die Maleinsäureformel (I)

(I)	Maleinsäureanhydrid	(II)
HC—C(=O)OH ‖ HC—C(=O)OH	HC—C(=O) ‖ >O HC—C(=O)	HC—C(OH)(OH) ‖ >O HC—C(=O)

ist offen, das Anhydrid jedoch cyclisch gebaut. Über den Einfluss des ringförmig gebundenen Sauerstoffatoms auf die Absorption lässt sich jedoch im vorliegenden Fall nichts aussagen, da Ringbildung Verschiebung einer Absorptionsbande sowohl zu grösserer als auch zu kleinerer Frequenz bewirken kann[1]).

In Formel (I) der Maleinsäure ist die Äthylenbindung ebenso wie im Anhydrid mit zwei Carbonylgruppen konjugiert. Da jedoch das Molekulargewicht der Säure grösser ist als das des Anhydrids, könnte man in Analogie zu anderen Beispielen erwarten, dass das schwerere Molekül der Säure entweder an derselben Stelle oder bei kleinerer Frequenz absorbiert als das Anhydrid.

Vergleicht man indessen die Maleinsäure, Formel (II), mit ihrem Anhydrid, so ist ausser der Wasserabspaltung zu berücksichtigen, dass im Anhydrid ein System von drei konjugierten Doppelbindungen vorliegt, während in (II) neben der Äthylenbindung nur eine Carbonylgruppe vorhanden ist.

Ein Chromophor absorbiert nun bei um so kleinerer Frequenz, aus je mehr konjugierten Doppelbindungen er besteht[2]).

Die Tatsache, dass die Maleinsäure bei einer um $8 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$ kleineren Frequenz absorbiert als ihr Anhydrid, könnte demnach für die von R. Anschütz aufgestellte Formel (II) der Maleinsäure sprechen.

---

1) Hexatrien absorbiert bei kleinerer Frequenz als Benzol (A. K. Macbeth und A. W. Stuart, J. chem. Soc. London **111**, 829. 1917). Dimethylbutadien absorbiert indessen bei grösserer Frequenz als Cyclopentadien (G. Scheibe, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 1321. 1926). 2) Vgl. z. B. die Farbe der homologen Polyene von R. Kuhn und A. Winterstein (Helv. chim. Acta **11**, 87. 1928) und R. Kuhn und M. Hoffer (Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 2164. 1930).

Zusammenfassung.

Es wurde die Ultraviolettabsorption der Maleinsäure, des Maleinsäureanhydrids, der Fumarsäure und der *l*-Menthyl- und Dimethylester bis $160 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$ gemessen.

Die der Äthylenbindung entsprechende Absorptionsbande liegt bei allen hier untersuchten Verbindungen in der Gegend von $150 \cdot 10^{13}\,\mathrm{sec}^{-1}$. Der Einfluss der Konstitution auf Lage und Höhe der Äthylenbande und die Lösungsmittelabhängigkeit der Absorption wird besprochen.

Die cyclische Formel der Maleinsäure von R. ANSCHÜTZ kann nicht nur mit dem Refraktionsverhalten und den Dissoziationskonstanten, sondern auch mit der Ultraviolettabsorption vereinbart werden.

Wir sprechen Herrn Prof. Dr. K. W. HAUSSER und Herrn Prof. Dr. R. KUHN unseren herzlichsten Dank aus.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Physik und Institut für Chemie.

Zur Kenntnis der Dissoziation der Alkalisalze organischer Carbonsäuren.

Verdünnungswärmen und Aktivitätskoeffizienten der Alkalicitrate.

Von

Albert Wassermann.

(Eingegangen am 12. 6. 31.)

Die integralen Verdünnungswärmen der Natriumcitrate (TH. W. RICHARDS und B. J. MAIR) können für das tertiäre Salz am besten durch Dissoziationswärmen undissoziierter Salzanteile gedeutet werden. Nach Messungen von J. M. KOLTHOFF und W. BOSCH wird der Einfluss einiger Neutralsalze auf die Dissoziationsgleichgewichte der Citronensäure diskutiert. Es werden auch hier undissoziierte Anteile an Alkalicitrat angenommen.

Wenn eine Carbonsäure HA dissoziiert, so stellt sich ein Gleichgewicht ein:

$$[HA] \rightleftarrows [H^+] + [A^-]. \tag{1}$$

Ersetzen wir den Wasserstoff durch ein Alkalimetall M^+, so werden wir im Sinne von S. ARRHENIUS[1]) ebenfalls mit einem Gleichgewicht rechnen[2]):

$$[MA] \rightleftarrows [M^+] + [A^-]. \tag{2}$$

Zwischen (1) und (2) wollen wir nicht prinzipiell[3]), sondern nur quantitativ unterscheiden.

Von diesem Standpunkt soll zunächst die Verdünnungswärme der Natriumcitrate besprochen werden und dann der Einfluss einiger Neutralsalze auf die Dissoziationsgleichgewichte der Citronensäure.

---

[1]) S. ARRHENIUS, Z. physikal. Ch. 1, 631. 1887.

[2]) Vgl. z. B. Arbeiten von: W. NERNST, Z. physikal. Ch. **135**, 237. 1928. S. M. NAUDÉ, Z. physikal. Ch. **135**, 209. 1928. E. LANGE, Z. Elektrochem. **36**, 772. 1930. K. FAJANS, H. KOHNER und W. GEFFCKEN, Z. Elektrochem. **34**, 1. 1928. K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34**, 502. 1928. Trans. Farad. Soc. **23**, 357. 1927. H. v. HALBAN und J. EISENBRAND, Z. physikal. Ch. **132**, 401. 1928. A. HANTZSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **58**, 941. 1925. W. BIRKENSTOCK, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 439. 1928. H. BRUNS, Z. Physik **34**, 751. 1925. E. THÖNESSEN, Z. Physik **41**, 810. 1928. F. NIES, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 447. 1928. MACBAIN und P. J. VAN RYSSELBERGE, J. Am. chem. Soc. **50**, 3009. 1928. C. DRUCKER, Z. Elektrochem. **28**, 463. 1922. Weitere Literatur bei P. WALDEN, Z. physikal. Ch. (A) **148**, 45. 1930.

[3]) Siehe z. B. G. M. LEWIS u. M. RANDALL, Thermodynamik, S. 277. Wien 1927.

I. Die integralen Verdünnungswärmen der Natriumcitrate.

1. N. Bjerrum[1]) hat die Theorie eines Wärmeeffekts in einem Dielektrikum thermodynamisch behandelt und den Zusammenhang der Verdünnungswärme einer Ionenlösung mit der elektrischen Verdünnungsarbeit nach Debye und Hückel hergestellt. Für sehr verdünnte Lösungen lautet der Ausdruck für die integrale Verdünnungswärme einer Ionenlösung:

$$V_m = \frac{0{\cdot}239}{10^7}\left(\frac{\sum \nu_i z_i}{2}\right)^{3/2} \sqrt{m}\,\frac{N\varepsilon^2}{D}\sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2 N}{1000\,DkT}}\left(1+\frac{TdD}{DdT}\right)\text{cal/Mol}. \qquad (3)$$

Bei realen Konzentrationen wird man einen Volumenparameter a der Ionen[2]) berücksichtigen und erhält in erster Näherung:

$$\left.\begin{aligned} V_m &= \frac{0{\cdot}239}{10^7}\sum \nu_i z_i^2\,\frac{N\varepsilon^2}{2D}\,\frac{\varkappa}{1+a\varkappa}\left(1+\frac{TdD}{DdT}\right)\text{cal/Mol} \\ \varkappa &= \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon^2 N\sum \nu_i z_i^2}{DkT1000}}\,\sqrt{m}. \end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

ν_i bedeutet die Anzahl der im Molekül vorhandenen z_i-wertigen Ionen der Sorte i, m die Molarität der Lösung, N die Loschmidtsche Zahl, k die Boltzmannsche Konstante, ε die Elementarladung, T die absolute Temperatur und D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels[3]).

Setzt man alle Zahlen ein, so ergeben sich nach (4) in wässeriger Lösung bei 18° die folgenden Werte in cal/Mol:

$$\left.\begin{aligned} &\text{1-1-wertiges Salz:}\ +\frac{420\sqrt{m}}{1+0{\cdot}327\,a\sqrt{m}} \\ &\text{1-2-wertiges Salz:}\ +\frac{2180\sqrt{m}}{1+0{\cdot}567\,a\sqrt{m}} \\ &\text{1-3-wertiges Salz:}\ +\frac{6210\sqrt{m}}{1+0{\cdot}805\,a\sqrt{m}}. \end{aligned}\right\} \qquad (4\text{a})$$

2. Die Verdünnungswärme des primären, sekundären und tertiären Natriumcitrats wurde von Th. W. Richards und B. J. Mair[4]) bestimmt. In der folgenden Tabelle 1 wurden die angegebenen Zahlen

---

[1]) N. Bjerrum, Z. physikal. Ch. 119, 145. 1926. [2]) Vgl. K. Fajans und G. Karagunis, Z. angew. Ch. 43, 1046. 1931. E. Lange und H. Streeck, Naturw. 19, 359. 1931. [3]) Nach P. Drude wird $1+\frac{TdD}{DdT} = -0{\cdot}315$ gesetzt (Wied. Ann. 59, 48. 1896). Vgl. auch L. Kockel, Ann. Physik 77, 430. 1926. [4]) Th. W. Richards und B. J. Mair, J. Am. chem. Soc. 51, 740. 1929.

in Calorien umgerechnet und den Verdünnungswärmen nach (4a) gegenübergestellt, wobei $a = 5$ Å gesetzt wurde.

Tabelle 1. Integrale Verdünnungswärme der Natriumcitrate in cal/Mol. 16° bis 18°.

		Mononatriumcitrat	Dinatriumcitrat	Trinatriumcitrat
$V_{0\cdot139} - V_{0\cdot0695}$	nach (4a) . .	+ 20	+ 69	+ 131
	experimentell	− 110	− 155	− 153
$V_{0\cdot227} - V_{0\cdot0695}$	nach (4a) . .	+ 35	+ 114	+ 216
	experimentell	− 296	− 484	− 480
$V_{0\cdot555} - V_{0\cdot0695}$	nach (4a) . .	+ 63	+ 194	+ 365
	experimentell	− 866	− 1022	− 1024
$V_{0\cdot0695} - V_{0\cdot0347}$	nach (4a) . .	+ 17	+ 63	+ 134
	experimentell	− 40·6	− 54·5	− 61·3
$V_{0\cdot139} - V_{0\cdot0347}$	nach (4a) . .	+ 37	+ 132	+ 265
	experimentell	− 127	− 190	− 166
$V_{0\cdot227} - V_{0\cdot0347}$	nach (4a) . .	+ 52	+ 177	+ 350
	experimentell	− 297	− 467	− 423
$V_{0\cdot555} - V_{0\cdot0347}$	nach (4a) . .	+ 80	+ 257	+ 499
	experimentell	− 594	− 947	− 877

Nach (4a) sollte man positive Verdünnungswärmen erwarten. Die experimentellen Werte sind indessen stark negativ.

Aus den Dissoziationskonstanten der Citronensäure[1]) und den elektrolytischen Dissoziationswärmen von N. Bjerrum und A. Unmack[2]) kann man berechnen, dass diejenigen Wärmeeffekte, die bei Verdünnung des primären oder sekundären Natriumcitrats durch eine Abdissoziation des Wasserstoffions verursacht werden, für die Konzentrationsintervalle der Tabelle 1 nur in der Grössenordnung einiger Calorien liegen.

Tabelle 2. Integrale Verdünnungswärme der Natriumcitrate [nach (4)] in cal/Mol bei 16°.

	Mononatriumcitrat $a = 5$ Å	Dinatriumcitrat $a = 15$ Å	Trinatriumcitrat $a = 30$ Å
$V_{0\cdot139} - V_{0\cdot0695}$	+ 20	+ 15	+ 10
$V_{0\cdot227} - V_{0\cdot0695}$	+ 35	+ 25	+ 17
$V_{0\cdot555} - V_{0\cdot0695}$	+ 63	+ 42	+ 22

[1]) Siehe S. 383. [2]) N. Bjerrum und A. Unmack, Medd. Danske Selsk. 9, Nr. 1. 1929.

Der in (4a) verwendete a-Wert = 5 Å ist eine willkürliche Grösse. Jedoch ist (4) gegen eine Veränderung von a ziemlich unempfindlich, was durch Tabelle 2 veranschaulicht wird.

Es ist ersichtlich, dass man relativ sehr hohe a-Werte verwenden muss, um nach (4) zu erreichen, dass $V_{\text{Dinatriumcitrat}}$ oder $V_{\text{Trinatriumcitrat}}$ kleiner wird als $V_{\text{Mononatriumcitrat}}$. Jedoch auch im Grenzfall $a = \infty$ kann keine Umkehrung des Vorzeichens der Verdünnungswärme bewirkt werden. Zur Erklärung negativer Verdünnungswärmen gibt es zwei Möglichkeiten.

3. Wie P. Gross und O. Halpern[1]) dargelegt haben, ist der Volumenparameter a in (4) temperaturabhängig. Für die integralen Verdünnungswärmen findet man dann in zweiter Näherung

$$\left.\begin{aligned} V_m = {} & \frac{0{\cdot}239}{10^7} \sum \nu_i z_i^2 \frac{N\varepsilon^2}{2D} \frac{\varkappa}{1+a\varkappa}\left(1+\frac{TdD}{DdT}\right) \\ & - \frac{0{\cdot}239}{10^7} \frac{(\sum \nu_i z_i^2)^2}{1000} \frac{N^2\varepsilon^2\pi}{D^2 k} \frac{da}{dT}\, m \text{ cal/Mol.} \end{aligned}\right\} \qquad (5)[2])$$

N. Bjerrum[3]) konnte zeigen, dass eine Reihe experimentell bestimmter Verdünnungswärmen sich durch recht kleine $\frac{da}{dT}$-Werte wiedergeben lassen. Dabei ergab sich, dass für stark solvatisierte Ionen (H^+, Li^+ usw.) $\frac{da}{dT} < 0$, für schwächer solvatisierte Ionen (Cs^+, NO_3^-) $\frac{da}{dT} > 0$.

Wenn man als Mass der Solvatation der drei Citrationen die Solvatationswärme benutzt, die nach M. Born[4]) und N. Bjerrum und E. Larsson[5])

$$\frac{\varepsilon^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D} - \frac{1}{D^2}\frac{dD}{dT}\right) \qquad (6)$$

beträgt, so ergibt sich, dass das dreifach negativ geladene Citration jedenfalls wesentlich stärker solvatisiert ist als das primäre und sekundäre Ion. Im Sinne von N. Bjerrum sollte man deshalb wenigstens für das tertiäre Citrat negative $\frac{da}{dT}$-Werte erwarten.

---

[1]) P. Gross und O. Halpern, Physikal. Z. 26, 403. 1925. [2]) Gleichung (4) und (5) findet man in der hier angeschriebenen Form und Nomenklatur bei E. Lange (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 19, Heft 6, und zwar S. 28 und 30). [3]) N. Bjerrum, Trans. Farad. Soc. 23, 445. 1927. [4]) M. Born, Z. Physik 1, 45. 1920. [5]) N. Bjerrum und E. Larsson, Z. physikal. Ch. 127, 358. 1927.

Möglicherweise kann man also die negativen Verdünnungswärmen in Tabelle 1 für das primäre und sekundäre Citrat durch $\frac{da}{dT} > 0$ nach (5) erklären. Für das hochgeladene und infolgedessen stark solvatisierte tertiäre Ion erscheint mir dies jedoch unwahrscheinlich.

Hier verdient die zweite Möglichkeit zur Erklärung negativer Verdünnungswärmen, die von W. NERNST stammt, den Vorzug. W. NERNST[1]) vermutet nämlich, dass auch bei starken Elektrolyten undissoziierte Salzanteile im ARRHENIUSschen Sinne vorliegen, die bei der Verdünnung unter Wärmeabsorption zerfallen.

Der exakten Abtrennung des NERNSTschen Gliedes der Verdünnungswärmen vom DEBYE-BJERRUM-Effekt, also der Ermittlung von Dissoziationsgrad und Dissoziationswärme des Salzes dürften zumindest für höherwertige Ionen noch beträchtliche mathematische[2]) und theoretische[3]) Schwierigkeiten im Wege stehen.

Trotzdem wird es durch die obigen qualitativen Überlegungen wahrscheinlich, dass wenigstens in der tertiären Natriumcitratlösung undissoziierte Salzanteile vorliegen, die bei der Verdünnung unter Wärmeabsorption zerfallen.

II. Der Einfluss einiger 1-1-wertiger Neutralsalze auf die Dissoziationsgleichgewichte der Citronensäure.

1. Für die drei Dissoziationsgleichgewichte der Citronensäure

$$[H^+] + [H_2\mathrm{Citr}^-] = [H_3\mathrm{Citr}], \tag{7}$$

$$[H^+] + [H\mathrm{Citr}^{=}] = [H_2\mathrm{Citr}^-], \tag{8}$$

$$[H^+] + [\mathrm{Citr}^{\equiv}] = [H\mathrm{Citr}^{=}] \tag{9}$$

sind die thermodynamischen Dissoziationskonstanten definiert durch

$$\frac{a_H[H_2\mathrm{Citr}^-]f_1}{[H_3\mathrm{Citr}]f_0} = K_1, \tag{7a}$$

$$\frac{a_H[H\mathrm{Citr}^{=}]f_2}{[H_2\mathrm{Citr}^-]f_1} = K_2, \tag{8a}$$

$$\frac{a_H[\mathrm{Citr}^{\equiv}]f_3}{[H\mathrm{Citr}^{=}]f_2} = K_3 \tag{9a}$$

---

[1]) W. NERNST, Z. physikal. Ch. **135**, 237. 1928. S. M. NAUDÉ, loc. cit. Vgl. auch W. NERNST und W. ORTHMANN, Ber. Berl. Akad. **1926**, 51.

[2]) Zur Berücksichtigung höherer Glieder bei der Ableitung integraler Verdünnungswärmen siehe E. LANGE und J. MEIXNER (Physikal. Z. **30**, 670. 1929).

[3]) Zur Rechnung mit dem in obigen Gleichungen verwendeten a-Wert vgl. H. A. KRAMERS (Akad. Amsterdam Versl. **35**, 1153. 1926) sowie K. FAJANS und G. KARAGUNIS (loc. cit.) und E. LANGE und H. STREECK, loc. cit.

$[H^+]$ ist hier und im folgenden die Konzentration und a_H die Aktivität der Wasserstoffionen. Die Ausdrücke $[H_3\text{Citr}]$, $[H_2\text{Citr}^-]$, $[H\text{Citr}^=]$ und $[\text{Citr}^\equiv]$ bedeuten die Konzentrationen der undissoziierten Citronensäure bzw. der primären, sekundären und tertiären Ionen. f_0, f_1, f_2 und f_3 sind die betreffenden Aktivitätskoeffizienten.

J. M. Kolthoff und W. Bosch[1]) haben a_H in etwa 0·001 mol. Lösung elektrometrisch gemessen und f_1, f_2 und f_3 unter Benutzung des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes für die Aktivitätskoeffizienten berechnet[2]). f_0 wurde gleich Eins gesetzt. Es ergaben sich bei 18° die folgenden Werte:

$$-\log K_1' = 3\cdot075,$$
$$-\log K_2' = 4\cdot752,$$
$$-\log K_3' = 6\cdot407.$$

Die individuellen Ioneneigenschaften wurden bei der Berechnung der K-Werte vernachlässigt (Grenzgesetz für die Aktivitätskoeffizienten). N. Bjerrum und A. Unmack[3]) haben experimentell die Abhängigkeit der „unvollständigen" Dissoziationskonstante der Citronensäure von der Ionenstärke der Citratpufferlösung festgestellt. Die durch Extrapolation auf $\mu = 0$ erhaltenen vollständigen Dissoziationskonstanten stimmen mit den Zahlen von Kolthoff und Bosch gut überein.

Die Ausdrücke $[H_3\text{Citr}]$, $[H_2\text{Citr}^-]$, $[H\text{Citr}^=]$ und $[\text{Citr}^\equiv]$ in (7a) bis (9a) wurden aus der eingewogenen Menge Citronensäure und der zugefügten Lauge berechnet[4]) [„Neutralisationsgrad der Säure"[5])]. Dabei wurden die Alkalicitrate als vollständig ionisiert betrachtet. Um diese Annahme nicht aus den Augen zu verlieren, haben wir die Zahlen von Kolthoff und Bosch mit einem Index versehen, im Gegensatz zu den thermodynamischen Konstanten (7a) bis (9a).

Misst man in verdünnten Citratpufferlösungen bei Gegenwart einer grösseren Neutralsalzkonzentration die Wasserstoffionenaktivität, so kann unter Benutzung der obigen K'-Werte der Aktivitätskoeffi-

---

[1]) J. M. Kolthoff und W. Bosch, Rec. Trav. chim. **47**, 558. 1928. [2]) Zur Anwendung des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten höherwertiger oder sehr kleiner Ionen vgl. V. K. LaMer, C. V. King und C. F. Mason (J. Am. chem. Soc. **49**, 363. 1927) sowie H. Müller (Physikal. Z. **28**, 327. 1927). [3]) N. Bjerrum und A. Unmack, Medd. Danske Selsk. **9**, Nr. 1. 1929. [4]) Vgl. zu diesen Rechnungen z. B. auch die Arbeiten von E. Larsson (Z. anorg. Ch. **125**, 281. 1922. **140**, 292. 1924), R. Kuhn und Th. Wagner-Jauregg (Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 483. 1928, und zwar S. 493). [5]) Diese Bezeichnung stammt von N. Bjerrum und A. Unmack (loc. cit.).

zient in der betreffenden Neutralsalzlösung berechnet werden[1]). Dabei kann man $f_0 = 1$ setzen[2]):

$$\frac{[H_3\mathrm{Citr}]10^{-3.075}}{[H_2\mathrm{Citr}^-]a_H} = f_1, \tag{7b}$$

$$\frac{[H_2\mathrm{Citr}^-]10^{-4.752}}{[H\mathrm{Citr}^=]a_H} = \frac{f_2}{f_1}, \tag{8b}$$

$$\frac{[H\mathrm{Citr}^=]10^{-6.407}}{[\mathrm{Citr}^{\equiv}]a_H} = \frac{f_3}{f_2}. \tag{9b}$$

Nach (7b) bis (9b) sind, ebenfalls nach Messungen von KOLTHOFF und BOSCH[3]) in Tabelle 3 die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen in einigen Alkalichloridlösungen zusammengestellt.

Tabelle 3[4]). **Aktivitätskoeffizienten der Citrationen in Kalium-, Natrium- und Lithiumchloridlösung.**

Zugefügtes Alkalichlorid	Konzentration in Mol/Liter	$-\log f_1$	$-\log \frac{f_2}{f_1}$	$-\log \frac{f_3}{f_2}$
KCl	0·1	0·123	0·368	0·665
NaCl	0·1	0·179	0·427	0·723
LiCl	0·1	0·167	0·447	0·784
KCl	0·25	0·168	0·473	0·820
NaCl	0·25	0·216	0·551	0·930
LiCl	0·25	0·237	0·616	1·046
KCl	0·5	0·192	0·557	0·950
NaCl	0·5	0·284	0·685	1·136
LiCl	0·5	0·336	0·768	1·309

Für den Aktivitätskoeffizienten eines Ions gilt nach der Theorie von P. DEBYE und E. HÜCKEL:

$$-\log f_i = \frac{z_i^2 h \sqrt{\mu}}{1 + ag \cdot \sqrt{\mu}}. \tag{10}$$

f_i ist der Aktivitätskoeffizient eines Ions in einer Elektrolytlösung, die Ionen verschiedener Art 1, 2, 3, . . . i von der Wertigkeit $z_1, z_2 \ldots z_i$

---

[1]) Vgl. N. BJERRUM und A. UNMACK, loc. cit., S. 146, 174ff. [2]) Vgl. dazu M. RANDALL und C. F. FAILEY, Chem. Rev. 4, 291. 1927. H. S. SIMMS, J. physical Chem. 32, 1123. 1928. [3]) KOLTHOFF und BOSCH, loc. cit. [4]) In allen Versuchen, die in dieser und der folgenden Tabelle 4 verzeichnet sind, ist die Konzentration des zugefügten Neutralsalzes gross gegen die Konzentration der Citrationen. Die Zahlen der zweiten Vertikalreihe stellen somit zugleich die Ionenstärke der Citratpufferlösung dar.

enthält. μ ist die Ionenstärke und die Grössen h und g sind definiert durch[1])

$$\frac{\varepsilon^2 g}{2\cdot 303\cdot 2DkT} = h,$$

$$\sqrt{\frac{8\pi\varepsilon^2 N}{1000\,DkT}} = g.$$

a in (10) ist der sogenannte „effektive Radius" und eine Funktion aller anwesenden Ionen[2]).

Liegt ein Gemisch z_i- und z_{i+1}-wertiger Ionen vor, so beträgt der Quotient der Aktivitätskoeffizienten

$$-\log\frac{f_{i+1}}{f_i} = \frac{(z_{i+1}^2 - z_i^2)\,h\sqrt{\mu}}{1+ag\sqrt{\mu}}. \qquad (10\,a)$$

Die Werte $-\log f_1$, $-\log\frac{f_2}{f_1}$ und $-\log\frac{f_3}{f_2}$ in Tabelle 3 wachsen in der Reihenfolge KCl, $NaCl$, $LiCl$[3]). Um diesen Gang durch (10) bzw. (10a) darzustellen, müsste gelten

$$a_{(LiCl)} < a_{(NaCl)} < a_{(KCl)}. \qquad (11)$$

Nun ist es aber sicher, dass für die Grösse von a die Solvatation der Ionen eine Rolle spielt[2]). Da dieselbe im vorliegenden Fall vom Lithium zum Kalium abnimmt[4]), sollten die a-Werte an Stelle von (11) die folgende Abstufung zeigen:

$$a_{(LiCl)} > a_{(NaCl)} > a_{(KCl)} \qquad (12)$$

Aber nicht nur der qualitative Gang der Zahlen in Tabelle 3 ist auffallend, sondern auch die grossen quantitativen Unterschiede. So unterscheiden sich die $-\log\frac{f_3}{f_2}$-Werte in 0·5 mol. Lösung um 0·36 p_H-Einheiten, je nachdem, ob man in KCl- oder $LiCl$-Lösung misst.

2. Es wurde oben darauf hingewiesen, dass bei der Berechnung der Ausdrücke $[H_3\text{Citr}]$, $(H_2\text{Citr}^-]$, $[H\text{Citr}^=]$ und $(\text{Citr}^{\equiv}]$ aus dem Neu-

---

[1]) Nomenklatur wie bei G. M. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamik, Zusatzkapitel von O. REDLICH. Wien 1927. [2]) Vgl. E. HÜCKEL, Physikal. Z. 26, 93. 1925, und zwar S. 109. N. BJERRUM, Medd. Danske Selsk. 7, Nr. 9. 1926. T. J. WEBB, J. Am. chem. Soc. 48, 2589. 1926. P. DEBYE, Polare Molekeln, S. 132. Leipzig 1929. Vgl. aber auch K. FAJANS und G. KARAGUNIS, sowie E. LANGE und H. STREECK, loc. cit. [3]) Nur $-\log f_1$ stimmt in 0·1 mol. $LiCl$- und $NaCl$-Lösung innerhalb der Messfehler überein. [4]) Vgl. z. B. E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930. Ferner hat H. ULICH aus „Entropiedefekten" die Solvatationszahlen einiger Ionen berechnet (Z. Elektrochem. **36**, 497. 1930). In diesen beiden Arbeiten weitere Literatur über Ionensolvatation.

tralisationsgrad der Citronensäure die Alkalicitrate als vollkommen dissoziiert angenommen wurden. Wenn wir diese Annahme fallen lassen, so sollen die folgenden Gleichgewichte (13), (14) und (15) betrachtet werden:

$$\left.\begin{aligned}\frac{[K^+][H_2\mathrm{Citr}^-]}{[KH_2\mathrm{Citr}]} &= K_{SK}\\ \frac{[Na^+][H_2\mathrm{Citr}^-]}{[NaH_2\mathrm{Citr}]} &= K_{SNa}\\ \frac{[Li^+][H_2\mathrm{Citr}^-]}{[LiH_2\mathrm{Citr}]} &= K_{SLi}\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{[K^+][H\mathrm{Citr}^=]}{[KH\mathrm{Citr}^-]} &= K_{S'K}\\ \frac{[Na^+][H\mathrm{Citr}^=]}{[NaH\mathrm{Citr}^-]} &= K_{S'Na}\\ \frac{[Li^+][H\mathrm{Citr}^=]}{[LiH\mathrm{Citr}^-]} &= K_{S'Li}\end{aligned}\right\} \quad (14)$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{[K^+][\mathrm{Citr}^\equiv]}{[K\mathrm{Citr}^=]} &= K_{S''K}\\ \frac{[Na^+][\mathrm{Citr}^\equiv]}{[Na\mathrm{Citr}^=]} &= K_{S''Na}\\ \frac{[Li^+][\mathrm{Citr}^\equiv]}{[Li\mathrm{Citr}^=]} &= K_{S''Li}\end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Es ist ersichtlich, dass die Ausdrücke f_1, $\frac{f_2}{f_1}$ und $\frac{f_3}{f_2}$ nach (7b) bis (9b) zu gross werden müssen, wenn in (13) bis (15) die K_S-, $K_{S'}$- und $K_{S''}$-Werte kleiner als ∞ sind. Wenn man aber die Möglichkeit zugibt, dass die K_S-Werte kleiner als ∞ sind, so wird man prinzipiell eine Verschiedenheit der einzelnen Konstanten untereinander erwarten, z. B. kann in (13) $K_{SK} \neq K_{SNa} \neq K_{SLi}$ sein.

In Tabelle 3 nehmen die nach (7b) bis (9b) berechneten f_1-, $\frac{f_2}{f_1}$- und $\frac{f_3}{f_2}$-Werte vom KCl zum $LiCl$ ab (entgegengesetzter Gang der negativen Logarithmen). Das kann aber vom hier vertretenen Standpunkt einfach bedeuten, dass die Konstanten der Gleichungen (13) bis (15) die folgende Abstufung zeigen:

$$\left.\begin{aligned}K_{SLi} &> K_{SNa} > K_{SK}\\ K_{S'Li} &> K_{S'Na} > K_{S'K}\\ K_{S''Li} &> K_{S''Na} > K_{S''K}\end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Die Lithiumcitrate wären demnach am stärksten, die Kaliumcitrate am schwächsten dissoziiert[1]).

Die wahren Aktivitätskoeffizienten der Citrationen in den in Tabelle 3 angeführten Alkalichloridlösungen [berechnet nach (7b) bis (9b) unter Berücksichtigung von (16)] könnten untereinander übereinstimmen oder vom KCl zum $LiCl$ zunehmen.

Die Bedeutung undissoziierter Alkalisalze der Carbonsäuren für Puffergleichgewichte hat schon L. MICHAELIS[2]) erkannt und im einfachsten Fall einer einbasischen Säure theoretisch behandelt. Praktisch wird die „wahre Salzbildung" bei mehrbasischen Säuren (Kohlensäure, Phosphorsäure usw.) eine grössere Rolle spielen. Während MICHAELIS den Einfluss der Salzbildung auf den Dissoziationsrest darstellt, ist es bei mehrbasischen Säuren zweckmässig, die Dissoziationsgrade zu betrachten.

Im Anschluss an obige Überlegungen stellen wir die drei Dissoziationsgrade einer dreibasischen Säure ohne Berücksichtigung der Bildung undissoziierter Salze (17) den Dissoziationsgraden (18) gegenüber, bei denen die wahre Salzbildung berücksichtigt wurde:

$$\left.\begin{aligned} \alpha'_1 &= \frac{1}{1+\frac{a_H f_1}{K'_1}+\frac{K'_2 f_1}{a_H f_2}+\frac{K'_2 K'_3 f_1}{a_H^2 f_3}} \qquad \alpha'_2 = \frac{1}{1+\frac{a_H f_2}{K'_2 f_1}+\frac{K'_3 f_2}{a_H f_3}+\frac{a_H^2 f_2}{K'_2 K'_1}} \\ \alpha'_3 &= \frac{1}{1+\frac{a_H f_3}{K'_3 f_2}+\frac{a_H^2 f_3}{K'_2 K'_3 f_1}+\frac{a_H^3 f_3}{K'_3 K'_2 K'_1}}. \end{aligned}\right\} \quad (17)$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= \frac{1}{1+\frac{a_H f_1}{K_1}+\frac{K_2 f_1}{a_H f_2}+\frac{K_2 K_3 f_1}{a_H^2 f_3}+\frac{i}{K_S}+\frac{i K_2}{K_{S'} a_H}+\frac{i K_2 K_3 f_1}{K_{S''} a_H^2 f_2}} \\ \alpha_2 &= \frac{1}{1+\frac{a_H f_2}{K_2 f_1}+\frac{K_3 f_2}{a_H f_3}+\frac{a_H^2 f_2}{K_2 K_1}+\frac{i f_2}{K_{S'} f_1}+\frac{i K_3}{K_{S''} a_H}+\frac{i a_H f_2}{K_S K_2}} \\ \alpha_3 &= \frac{1}{1+\frac{a_H f_3}{K_3 f_2}+\frac{a_H^2 f_3}{K_3 K_2 f_1}+\frac{a_H^3 f_3}{K_3 K_2 K_1}+\frac{i f_3}{K_{S''} f_2}+\frac{i a_H f_3}{K_{S'} K_3 f_1}+\frac{i a_H^2 f_3}{K_S K_3 K_2 f_1}}. \end{aligned}\right\} \quad (18)$$

---

[1]) Vgl. dazu W. NERNST (loc. cit.), der auch bei starken Elektrolyten annimmt, dass die Lithiumsalze relativ am weitgehendsten dissoziiert sind. Versuche, aus Leitfähigkeitsmessungen Schlüsse auf den relativen Dissoziationsgrad von Alkalihalogenidlösungen zu ziehen, ergeben widersprechende Resultate. Diskussion und Literatur bei M. RABINOWITSCH [Z. physikal. Ch. (A) 147, 345. 1930]. Angaben über die Dissoziation von Calciumcitrat findet man bei W. J. WILEY (Biochem. J. 24, 856. 1930). [2]) L. MICHAELIS, Die Wasserstoffionenkonzentration, S. 118ff. Berlin 1922. Vgl. auch L. MICHAELIS und R. KRÜGER, Bioch. Z. 119, 307. 1921.

i bedeutet wie bei L. MICHAELIS (loc. cit.) die Konzentration des neben der Puffersäure im Überschuss vorhandenen 1-1-wertigen Neutralsalzes. Die Ausdrücke K_S, $K_{S'}$ und $K_{S''}$ entsprechen den Konstanten in Gleichgewichten, wie sie speziell für die Citronensäure in (13) bis (15) formuliert wurden. Die K_1-, K_2- und K_3-Werte in (18) sind die wahren thermodynamischen Dissoziationskonstanten der dreibasischen Säure, während in den K'-Werten von (17) die Bildung undissoziierter Salzanteile noch nicht berücksichtigt wurde (Index). Da die Konstanten der Gleichungen (13) bis (15) „Konzentrationskonstanten" im Sinne von N. BJERRUM und A. UNMACK sind, wurden bei der Ableitung von (18) Aktivitätskoeffizienten eingeführt, jedoch wurde angenommen, dass in (7a) bis (9a) und (13) bis (15) entsprechenden Gleichgewichten mit denselben Koeffizienten gerechnet werden darf. Bei Citronensäure wäre z. B. $f_{[KH\mathrm{Citr}^-]} = f_{[H_2\mathrm{Citr}^-]} = f_1$. Selbstverständlich können auch eigene Aktivitätskoeffizienten für die undissoziierten Alkalisalze in (18) benutzt werden.

3. Berechnen wir die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen in verschiedenen Alkalihalogenidlösungen (M^+, X^-) und halten (im Gegensatz zu Tabelle 3) M^+ konstant unter Veränderung von X^- (KNO_3, KJ, KBr, KCl), so lässt sich nun ein beobachteter Gang der Aktivitätskoeffizienten nicht aus der verschiedenen Menge undissoziierten Alkalicitrats erklären. Wir werden jetzt entweder wesentlich kleinere Unterschiede erwarten oder sogar einen Gang, der sich durch eine (12) entsprechende Abstufung darstellen lässt.

Trifft dies nicht zu, so liegt es nahe, zur Erklärung der Tabelle 3 an eine Verschiedenheit der effektiven Dielektrizitätskonstante der betreffenden Lösungen zu denken[1]), oder doch auf (11) zurückzugreifen[2]). Beides würde die obigen Darlegungen erübrigen.

Die folgende Tabelle 4 wurde nach (7b) bis (9b) ebenso wie Tabelle 3 nach Messungen von J. M. KOLTHOFF und W. BOSCH berechnet.

Es ist ersichtlich, dass für dieselbe Neutralsalzkonzentration die Aktivitätskoeffizienten im Vergleich zu Tabelle 3 wesentlich kleinere Unterschiede aufweisen. Die grösste Differenz

$$-\log\frac{f_3}{f_2}(KNO_3) + \log\frac{f_3}{f_2}(KJ)$$

---

[1]) E. HÜCKEL, Physikal. Z. **26**, 93. 1925. N. BJERRUM, Trans. Farad. Soc. **23**, 45. 1927. Zur Bestimmung der DK leitender Medien siehe z. B. J. WYMAN jr. [Physic. Rev. (2) **35**, 623. 1930]. F. H. DRAKE, G. W. PIERCE und M. T. DOW [Physic. Rev. (2) **35**, 613. 1930] finden, dass die DK von verdünnter *KCl*-Lösung nur wenig von der des reinen Wassers verschieden ist. Vgl. jedoch P. WALDEN, H. ULICH und O. WERNER, Z. physikal. Ch. **129**, 417. 1927. H. HELLMANN und H. ZAHN, Ann. Physik (4) **86**, 687. 1928. [2]) Über eine Berücksichtigung der höheren Glieder bei Ableitung des Ausdrucks für die Aktivitätskoeffizienten vgl. V. K. LA MER und C. F. MASON (J. Am. chem. Soc. **49**, 410. 1927).

Tabelle 4. **Aktivitätskoeffizienten der Citrationen in Kalium-, Nitrat-, Jodid-, Bromid- und Chloridlösung.**

Zugefügtes Neutralsalz	Konzentration in Mol/Liter	$-\log f_1$	$-\log \frac{f_2}{f_1}$	$-\log \frac{f_3}{f_2}$
KNO_3	0·1	0·128	0·392	0·652
KJ	0·1	0·138[1])	0·395	0·677
KBr	0·1	0·130	0·401	0·656
KCl	0·1	0·123	0·368	0·665
KNO_3	0·25	0·157	0·480	0·810
KJ	0·25	—	0·491	0·827
KBr	0·25	0·180	0·480	0·807
KCl	0·25	0·168	0·473	0·820
KNO_3	0·5	0·195	0·548	0·894
KJ	0·5	—	0·569	0·939
KBr	0·5	0·215	0·558	0·929
KCl	0·5	0·192	0·557	0·950

in 0·5 mol. Lösung beträgt 0·045 p_H-Einheiten. Die übrigen Unterschiede liegen zwischen 0·01 und 0·03, also innerhalb oder wenig ausserhalb der Fehlergrenzen der Messungen.

In Tabelle 3 nahmen die negativen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten vom Lithiumchlorid zum Kaliumchlorid **ab**, entsprechend der **abnehmenden Solvatation** des Neutralsalzkations. In Tabelle 4 wollen wir das NO_3-Ion für den Vergleich ausser acht lassen. Dann ergibt sich, dass überall dort, wo keine Übereinstimmung innerhalb der Versuchsfehler vorliegt, die $-\log f_1$-, $-\log \frac{f_2}{f_1}$- und $-\log \frac{f_3}{f_2}$-Werte in der Reihenfolge *KCl*, *KBr*, *KJ* anwachsen. Hier finden wir also **Zunahme** der negativen Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten mit **abnehmender Solvatation** des Neutralsalzanions.

Der in Tabelle 3 sich auswirkende Einfluss der Neutralsalze auf die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen ist, wie auch von Kolthoff und Bosch hervorgehoben wurde, ein **Kationeneffekt**, was mit unserer Erklärung gut übereinstimmt.

4. Die Ionen der starken Elektrolyte können sich zwar zu zeitlich veränderlichen Aggregaten assoziieren[2]), jedoch sind diese „physikali-

---

[1]) Eigene elektrometrische Messung $t = 18°$. [2]) N. Bjerrum, Medd. Danske Selsk. **7**, Nr. 9. 1926. Svensk. Kem. Tid. **38**, 16. 1926. Vgl. auch Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1091. 1929. Über J. N. Brønsteds Theorie der spezifischen Ioneninteraktion vgl. J. Am. chem. Soc. **44**, 877. 1922. **45**, 2898. 1923. Trans. Farad. Soc. **23**, 416. 1927, ferner E. Güntelberg, Z. physikal. Ch. **123**, 199. 1926.

schen Assoziate" dadurch charakterisiert, dass im Grenzfall keine, in Wirklichkeit nur eine geringe Veränderung der Elektronenhüllen der Ionen erfolgt.

Ersetzen wir nun in einem Alkalihalogenid (starker Elektrolyt) das Alkali durch ein Ion mit mehr als acht Aussenelektronen, z. B. Thallium, Quecksilber oder Blei, so ist die Assoziation dieser Metallhalogenide von beträchtlicher Deformation der Elektronen und infolgedessen von einer Veränderung der optischen Eigenschaften der Ionen begleitet[1]). Man spricht nun von schwachen Elektrolyten.

Eine genauere Kenntnis der „undissoziierten Alkalicitrate" oder allgemein der „undissoziierten Alkalisalze organischer Carbonsäuren" könnte möglicherweise die optische Untersuchung vermitteln (Ultraviolettabsorption, Refraktion oder genaue Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der optischen Drehung der Alkalisalze optischer aktiver Carbonsäuren).

Es ist wahrscheinlich, dass für das Zustandekommen der Alkalicitratassoziate die Polarisierbarkeit der Citrationen eine wichtige Rolle spielt. Diese Polarisierbarkeit organischer Ionen führt ja auch in den festen Alkalisalzen der Carbonsäuren zur Bildung typischer Molekülgitter.

Zusammenfassung.

1. Bei der Verdünnung der drei Natriumcitrate wird nach Messungen von TH. W. RICHARDS und B. J. MAIR Wärme verbraucht (Tabelle 1). Nach N. BJERRUM kann dies für das primäre und sekundäre Natriumcitrat durch $\frac{da}{dT} > 0$ erklärt werden. Für das dreifach negativ geladene und infolgedessen stark solvatisierte tertiäre Citrat wird jedoch $\frac{da}{dT} < 0$, so dass hier das negative Vorzeichen der Verdünnungswärme durch Zerfall undissoziierter Salzanteile nach W. NERNST gedeutet werden muss.

2. Die Aktivitätskoeffizienten der Citrationen in verschiedenen Alkalihalogenidlösungen und in Kaliumnitratlösung werden nach Messungen von J. M. KOLTHOFF und W. BOSCH zusammengestellt.

---

[1]) K. FAJANS, Naturw. 11, 165. 1923. Z. Krist. 66, 321. 1928. H. FROMHERZ und K. H. LIH, Z. physikal. Ch. (A) 153, 321. 1931. Vgl. auch L. A. WOODWARD, Physikal. Z. 31, 792. 1930. 32, 212. 1931. H. BRAUN und G. ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) 10, 1. 1930.

Zunächst werden die Aktivitätskoeffizienten in Salzlösungen betrachtet, die sich nur durch das Kation unterscheiden (Tabelle 3). Weder der qualitative noch der quantitative Gang der Aktivitätskoeffizienten kann durch den Ausdruck von DEBYE und HÜCKEL befriedigend erklärt werden.

Es wird gezeigt, dass dies mit der Bildung verschiedener Mengen undissoziierter Alkalicitrate zusammenhängen kann.

Wenn diese Erklärung richtig ist, so sollten die Aktivitätskoeffizienten der Citrate in solchen Salzlösungen, die sich nur durch das Anion unterscheiden, ein normales Verhalten aufweisen. Das ist der Fall (Tabelle 4).

Herrn Prof. Dr. RICHARD KUHN danke ich für sein freundliches Interesse.

Heidelberg, Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Institut für Chemie.

Temperaturmessungen an arbeitenden Elektroden. V.

Von

B. Bružs.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 31.)

Für reversible Elektroden wird die Gleichsetzung der Peltier-Wärme mit der latenten Wärme des Elektrodenprozesses theoretisch gerechtfertigt.

In einer früheren Arbeit wurde darauf hingewiesen, dass Jahn, der den Peltier-Effekt in galvanischen Zellen untersuchte, zu dem Schluss kam, dass der Peltier-Effekt nicht der latenten Wärme des Elektrodenprozesses gleichgesetzt werden könne. Sein Schluss beruhte aber hauptsächlich auf der Tatsache, dass beim Übergang der Ionen in den metallischen Zustand Wärme aufgenommen wird, wogegen er ein Freiwerden der latenten Wärme erwarten zu dürfen glaubte[1]). Dieser Schluss ist bei unserer heutigen Kenntnis der Prozesse nicht stichhaltig, da wir wissen, dass für die Dehydration des Ions bei seiner kathodischen Abscheidung gewöhnlich eine grössere Menge Wärme aus der Umgebung aufgenommen wird, als später durch die Kondensation des wasserfreien Ions freigemacht wird. Mit anderen Worten, die Entropie des Metalls liegt oft zwischen der des gasförmigen und des hydratisierten Ions.

Mit der Entwicklung der modernen Theorie der elektrochemischen Gleichgewichte sind aber neue Bedenken theoretischer Natur gegen die Gleichsetzung der elektrolytischen Peltier-Wärmen mit der latenten Wärme von Elektrodenprozessen geäussert worden. Hierher gehört die ausführliche Arbeit von Lange und Miščenko[2]) über elektrochemische Gleichgewichte. Die genannten Autoren geben eine Gleichung für die elektrolytischen Peltier-Wärmen an, die ausser der latenten Wärmetönung $\left(T\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T}\right)$ noch Korrektionsglieder für Überführungswärmen (Q^*)

[1]) H. Jahn (Wied. Ann. 34, 755. 1888): „Es kann wohl kaum bezweifelt werden, dass dieser Übergang an der Kathode eine namhafte Wärmeentwicklung bedingen wird, da sich dort das Metall compact ausscheidet. . . Die diesem Vorgang entsprechenden Wärmeerscheinungen sind also im allgemeinen dem zu erwartenden Peltier-Phänomen entgegengesetzt . . .“ Jahn änderte später seine Ansichten (Z. physikal. Ch. 18, 416. 1895). [2]) E. Lange und K. P. Miščenko, Z. physikal. Ch. (A) 149, 1. 1930.

enthalten, wobei sie deren Natur zwar als rein chemisch betrachten, doch keine näheren Eigenschaften angeben zu dürfen glauben. In einer weiteren Arbeit von LANGE und MONHEIM[1]) werden die Überführungswärmen zwar vernachlässigt, doch ihre Existenz wieder hervorgehoben. Es soll nun in der vorliegenden Arbeit die Ansicht vertreten werden, dass diese Korrektionsglieder nur durch Polarisationseffekte bedingt werden können und bei reversiblen Umständen zu vernachlässigen sind.

Elektrolytische Peltierwärme als latente Wärme des Elektrodenprozesses.

Bei der Behandlung eines elektrochemischen Gleichgewichts, z. B. Metall in der Lösung seines Salzes, kann man die partielle molare freie Energie des reagierenden Stoffes $\overline{F} = \eta$[2]) in drei Teile aufspalten: Das chemische Potential μ (in Joule) und die elektrischen Potentiale: χ (Doppelschicht), ψ (Volta), φ (Galvani), die letzteren in Volt ausgedrückt:

$$\overline{F} = \eta = \mu + z\mathfrak{F}\varphi = \mu + z\mathfrak{F}(\psi + \chi). \tag{1}$$

Beim Übergang reagierender Stoffe aus einer Phase in die andere sind die Änderungen in μ spezifisch chemisch und im allgemeinen für jeden Stoff verschieden. Die elektrischen Potentiale ψ, χ und φ dagegen sind für ein konkretes Gleichgewicht nur von der Ladung abhängig, haben daher für positiv und negativ geladene Stoffe entgegengesetztes Zeichen und sind Null für neutrale Stoffe. Daraus folgt, dass für Prozesse, in denen einer Phase keine Nettoladungen zugeführt werden (z. B. gleichzeitige Zufuhr einer gleichen Zahl von positiven und negativen Ladungen oder Ersatz eines Ladungsträgers durch eine äquivalente Menge eines gleichgeladenen), d. h. wahrscheinlich für alle zeitlich beobachtbaren Prozesse die elektrischen Beiträge aus der Gleichung für die Energieänderung herausfallen[3]). Dasselbe bezieht sich natürlich für denselben Prozess auch auf die verwandten Grössen: die Entropie $\overline{S}$

$$\overline{S} = -\left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial T}\right)_{p,\,e} = -\left(\frac{\partial \eta}{\partial T}\right)_{p,\,e} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,\,e} - z\mathfrak{F}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{p,\,e} \tag{2}$$

---

[1]) E. LANGE und J. MONHEIM, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 177. 1930. [2]) Wir geben hier ausser den LANGEschen Symbolen noch die von LEWIS und RANDALL (Thermodynamik, Wien 1927). [3]) In realen Fällen existiert, besonders bei verdünnten Lösungen, ein Spannungsgefälle zur Überwindung des Widerstands der Lösung, d. h. eine Abweichung vom Gleichgewichtswert für ψ. Ein damit verbundener Effekt müsste vom Widerstand der Zelle abhängig sein.

und den partiellen molaren Wärmeinhalt ω

$$\bar{H} = \omega = \bar{F} + \bar{S}\,T = \mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,\,c} + z\mathfrak{F}\varphi - z\mathfrak{F}T\left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_{p,\,c} . \tag{3}$$

Da nun im elektrochemischen Gleichgewicht die partielle freie Energie in beiden zu betrachtenden Phasen gleich ist, so ist $\Delta\bar{F} = 0$ und $\Delta\bar{H} = T\Delta\bar{S}$, d. h. die Wärmetönung gleich der latenten Wärme des Prozesses.

Wenn wir diese Gleichungen auf eine reversible, bei endlichem Strom arbeitende Elektrode anwenden, muss noch ein Umstand berücksichtigt werden, nämlich eine Veränderung in der Zusammensetzung der Phasen, die durch Hittorfsche Ionenwanderung erzeugt wird. Durch die besondere Anordnung eines galvanischen Prozesses wird der reagierende Stoff nach Verlassen einer Phase an der Grenze der anderen Phase eingeführt und nicht gleichmässig durch die ganze Phase verteilt. Dieses hat zur Folge, dass in einer Phase variabler Zusammensetzung die Bildung eines Konzentrationsgradienten mit in Rechnung gezogen werden muss. Betrachten wir das die Elektrode umgebende Volumen (Fig. 1, durchweg schraffiert bezeichnet) und die in ihm stattfindenden Veränderungen bei Stromdurchgang. Um von elektrischen Potentialen unabhängig zu sein, wird keine Nettozuführung von Ladungen gemacht. Die Pfeile an den entsprechenden Querschnitten zeigen die durch den Querschnitt wandernden Stoffe an, wenn ein Faraday umgesetzt wird. Fig. 1b zeigt die im betrachteten Volumen durch Prozess a stattgefundenen Veränderungen. Zustand b ist labil: die überschüssigen n Äquivalente $AgNO_3$ werden spontan in die Lösung diffundieren, wir wollen aber für die Berechnung annehmen, dass diese Diffusion ausserordentlich langsam stattfindet, zugleich erinnern wir uns daran, dass die durch das Verschwinden von Ag bedingte Volumenänderung in der üblichen Definition der Überführungszahl (n) berücksichtigt ist.

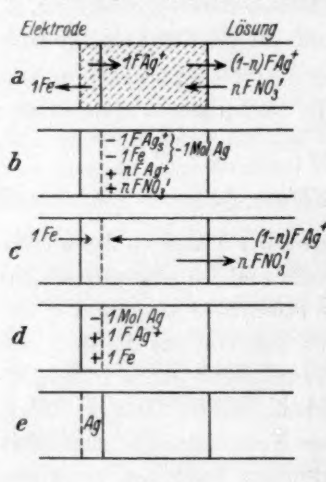


Fig. 1.

Kehren wir nun unseren Elektrodenprozess mit Hilfe einer eingeschalteten hypothetischen Zwischenstufe um. In c führen wir

$(1-n)\mathfrak{F} Ag^+$ und $1\mathfrak{F} e$ in die Reaktionssphäre ein und führen $n\mathfrak{F} NO_3'$ aus dem betrachteten Volumen ab. Dann erhalten wir im Vergleich zu unserem Ausgangssystem die in *d* gegebenen Resultate. Schliesslich lassen wir $1\mathfrak{F} Ag^+$ mit $1\mathfrak{F} e$ reagieren und kommen zu unserem Ausgangssystem zurück. Es ist also Prozess *a* die Summe der Prozesse *c* und *e*. Im Prozess *d* erkennt man die übliche Elektrodengleichung

$$Ag \rightleftharpoons Ag^+_{\text{aq}} + e_n. \tag{4}$$

Prozess *c* stellt die Abweichung von einem solchen im realen Fall des Stromdurchtritts dar. Schreiben wir den einzelnen Komponenten des letzten Prozesses latente Wärmeeffekte Q' zu, so erhalten wir für den Peltier-Effekt ($\pi z \mathfrak{F}$) des Elektrodenprozesses *a*

$$\pi z \mathfrak{F} = T \frac{\partial \Delta \mu}{\partial T} - Q'_e - (1-n) Q'_{Ag^+} + n Q'_{NO_3'} \tag{5}$$

in formeller Übereinstimmung mit der von Lange und Miščenko aufgestellten Gleichung. Hier stellt die linke Seite der Gleichung die im betrachteten Volumen beobachtete Peltier-Wärme dar. Das erste Glied der rechten Seite bezieht sich auf Prozess *d* und stellt die Peltier-Wärme dar, wenn das Silber der Elektrode sich in Ag^+_{aq} und e_n gespalten hätte (beide verbleiben im Gleichgewichtsvolumen, z. B. Doppelschicht), die weiteren Glieder beziehen sich auf die latenten Wärmen, die mit der durch die Leitung selbst bedingten Wanderung der Elektrizitätsträger verbunden sind (Prozess *c*).

Aus dieser Ableitung der Gleichung ist zu sehen, dass die Glieder mit Q' nur dann berücksichtigt werden müssen, wenn wir mit einer Konzentrationspolarisation rechnen, d. h. ein endlich kleines Volumen bzw. einen endlich grossen Stromdurchtritt betrachten. Schreiben wir nämlich dem Prozess *c* latente Wärmeeffekte zu, so müssen wir ihm auch chemische Potentialänderungen zuschreiben, also müssen wir auch für die Änderung der freien Energie des Prozesses *a* schreiben:

$$\Delta \overline{F} = \Delta \mu - \Delta \overline{F}'_e - (1-n) \Delta \overline{F}'_{Ag^+} + n \Delta \overline{F}'_{NO_3'}. \tag{6}$$

Es leuchtet ein, dass letztere Gleichung (6) mit folgender Gleichung

$$\Delta \overline{F} = -z\mathfrak{F} (E_{\text{revers}} + E_{\text{polaris}}) \tag{7}$$

übereinstimmt, d. h. Berücksichtigung der Polarisation. Stromdurchgang und damit verbundene Ionenwanderung durch eine Lösung, in der kein Konzentrationsgradient besteht, kann sich nur als Joule-Wärme äussern, womit auch besonders die Unabhängigkeit von der

Stromrichtung gemeint sein soll. Vernachlässigen wir diese, so können wir von einer Überführungswärme nur dann sprechen, wenn wir einen Konzentrationsgradienten annehmen.

Von anderen Überlegungen ausgehend, habe ich den hier in Frage kommenden Effekt beobachten können. Aus Fig. 2 ersieht man die benutzte experimentelle Anordnung. In ein langes H-Gefäss, an dessen unteren Enden sich Zn-Elektroden befinden, wird konzentrierte $ZnSO_4$-Lösung gegossen und darüber eine verdünnte Lösung von $ZnSO_4$ vorsichtig geschichtet. In die Grenzschicht werden, von der Lösung elektrisch isoliert, Thermoelemente eingeführt. Umschalten eines durch den Elektrolyten gesandten Stromes veranlasst die Änderung des durch das Thermoelement fliessenden Stromes, deutet also auf einen von der Stromrichtung abhängigen thermischen Effekt. Beim Durchgang des Stromes von links nach rechts wird im linken Arm das Zn^{++} verdünnt und das SO_4'' konzentriert, im rechten Arm das Zn^{++} konzentriert und das SO_4'' verdünnt. Störungen durch PELTIER-Wärme an den unteren Enden des Gefässes und die Kleinheit der Effekte selbst, ungeachtet des grossen Konzentrationsgradienten, erschweren quantitative Messungen.

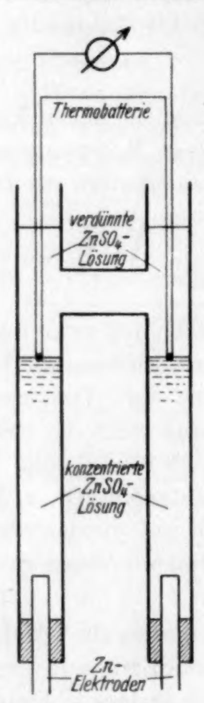


Fig. 2.
Schematische Darstellung des durch Konzentrationsgradienten bedingten und von der Stromrichtung abhängigen thermoelektrischen Effekts.

Es ist aber klar, dass gerade der hier beschriebene Effekt für unsere Betrachtungen in Frage kommt, was man leicht aus c (Fig. 1) sieht, wo der gleiche Prozess betrachtet wird. Es ist aber zugleich klar, dass er nur insoweit in Rechnung zu ziehen ist, als die Konzentration des betrachteten Volumens von der Konzentration der übrigen Lösung verschieden ist.

Hiermit würde die von LANGE und MIŠČENKO aufgeworfene Frage nach der Bedeutung von Q^+, wenn wir $Q' = Q^*$ setzen, dahin beantwortet sein, dass diese Wärmetönung mit der Konzentrationspolarisation der Elektrode auftritt und zusammen mit der Konzentrationspolarisation verschwindet. Übrigens muss sie, wie aus den berichteten

Versuchen über den reinen Effekt folgt, auch dann minimal sein, wenn die Konzentrationspolarisation beträchtliche Werte annimmt.

Man sieht auch theoretisch, dass der Effekt klein sein muss. Für den im oben angedeuteten Sinne verlaufenden Prozess folgt

$$n Q'_{NO_3} - (1-n)\, Q'_{Ag^+} = T\left[n\int\limits_{c_0}^{c_1} \frac{\partial \bar{S}_{NO_3'}}{\partial c}\, dc - (1-n)\int\limits_{c_0}^{c_1} \frac{\partial \bar{S}_{Ag^+}}{\partial c}\, dc\right], \tag{8}$$

wo c_0 die Konzentration der Lösung und c_1 die durch Polarisation erzeugte Konzentration bedeutet. Wir können wohl sicher annehmen, dass, wenn auch die $\frac{\partial \bar{S}}{\partial c}$ verschieden sind, sie wenigstens gleiches Zeichen besitzen werden. Übrigens müssen sie im Vergleich zu $\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}$ äusserst klein sein, werden über ein kleines Intervall integriert (bei kleiner Polarisation) und zuletzt wird nur ihre Differenz in Rechnung gezogen.

Es sei hier darauf aufmerksam gemacht, dass die hier besprochenen Q' mit folgenden Integralen nicht zu verwechseln sind:

$$T\int\limits_{T_0}^{T_1} \frac{\partial \bar{S}}{\partial T}\, dT. \tag{9}$$

Letztere spielen eine Rolle bei den Betrachtungen des dem Peltier-Effekt korrespondierenden Seebeck-Effekts bei ungleich temperierten Systemen und endlichen Temperaturdifferenzen.

Ein bisher nicht berücksichtigter Effekt scheint eher von Bedeutung zu sein. Wir bemerkten oben, dass System b nicht stabil sei. Wir werden darum in realen Fällen mit einem Diffusionsprozess rechnen müssen. Er wird sich, falls er vollständig abläuft, wohl als

$$n\int\limits_{c_0}^{c_1} \frac{\partial \bar{H}_{AgNO_3}}{\partial c}\, dc \tag{10}$$

über den Peltier-Effekt überlagern. Er dürfte sicher grösser als der in Gleichung (8) gegebene sein, doch kleiner als $T\frac{\partial \Delta \mu}{\partial T}$. Für kleine $c_1 - c_0$ verschwindet natürlich auch er. Prozesse 8 und 10 konkurrieren miteinander, können sich also nicht addieren.

Die oben angeführten Darlegungen sollten zeigen, dass man bei Berücksichtigung der Konzentrationspolarisation für den Peltier-

Effekt Gleichung (5) in voller formeller Übereinstimmung mit LANGE und MIŠČENKO[1]) erhält. Nun ist aber zu beachten, dass LANGE und MIŠČENKO bei der Ableitung ihrer Gleichung nicht Polarisationserscheinungen, sondern die von EASTMAN[2]) zur Erklärung des SORET-Effekts eingeführten reversiblen Überführungswärmen $Q^* = TS^*$ betrachten. Letztere sollen beim Prozess c berücksichtigt werden, d. h. es soll bei diesem Prozess ausser der JOULE-Wärme, die unabhängig von der Stromrichtung ist und mit dem Quadrat der Stromstärke zunimmt, und ausser den oben beschriebenen „Polarisations-" und „Diffusionswärmen" [Gleichungen (8) und (10)], die von der Stromrichtung abhängig sind und durch Konzentrationsgradienten bedingt werden, noch eine von der Stromrichtung abhängige, sonst der Stromstärke proportionale Wärme (Q^*) auftreten, die nicht von einem Konzentrationsgradienten bedingt wird. Sie muss dann, da sie an das Verschwinden oder Erscheinen von Stoffen gebunden ist, in der Nähe der Elektrode auftreten und sich dem $T\frac{\partial \Delta\mu}{\partial T}$-Effekt überlagern.

Der Autor der vorliegenden Arbeit ist der Überzeugung, dass die letztgenannten Grössen, deren Zusammenhang mit den klassischen thermodynamischen Grössen nicht gedeutet ist[3]), und die für die Behandlung von nichtisothermen stationären Zuständen geschaffen sind, im Falle der Interpretation des PELTIER-Effekts nicht berücksichtigt zu werden brauchen, denn die PELTIER-Wärme kann ebenso wie z. B. die gewöhnliche Verdampfungswärme als unter isothermen Umständen gemessene Grösse angesehen werden. Als solche dürfte sie mit den gewöhnlichen thermodynamischen Grössen genügend gedeutet sein. Ein eventueller Q^*-Effekt dürfte nur dann von Bedeutung sein, wenn die Messung des PELTIER-Effekts bei bedeutenden Temperaturgradienten vorgenommen wird. Dieser Fall ist dann analog dem früher besprochenen Fall, wo endlicher Strom eine Abweichung des ψ-Potentials hervorrufen könnte und dann eine Berücksichtigung der elektrischen Effekte verlangen würde[4]).

---

[1]) Früher von C. WAGNER (Ann. Physik (5) **3**, 629. 1929) vorgeschlagenen Formeln enthalten noch Glieder für elektrische Potentiale $\left(\frac{d\Phi}{dT}\right)$, doch dürfte aus dem Vorhergehenden klar sein, dass sie Null sind. Vgl. LANGE und MIŠČENKO, loc. cit. [2]) E. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 283. 1928. [3]) Vgl. C. WAGNER, loc. cit. und G. S. HARTLEY, Trans. Farad. Soc. **27**, 6. 1931. [4]) Vgl. Anm. 3, S. 393.

Peltier-Effekte am Cadmiumamalgam.

Im vorhergehenden wurde angenommen, dass die untersuchten Elektrodenprozesse reversibel verliefen, d. h. dass ausser Konzentrationspolarisation, die nur bei höheren Stromdichten auftritt, keinerlei Abweichungen vom Gleichgewicht auftreten. Nun sind zweierlei Störungen zu erwarten. An erster Stelle Polarisation verschiedener Art, ausser Konzentrationspolarisation, sie könnte z. B. als Oberflächenenergie der abgeschiedenen Phase oder als kinetisch bedingte Polarisation, z. B. verzögerte Zwischenreaktion, auftreten. Polarisation letzter Art tritt besonders leicht bei Elektroden zweiter Art auf: Übersättigung der mit dem schwerlöslichen Salz im Gleichgewicht stehenden Lösung. Das Vorhandensein solcher Störungen wird wohl immer leicht festzustellen sein, entweder aus der Änderung der Effekte mit der Stromdichte oder aus dem Vergleich anodischer und kathodischer Effekte.

Eine zweite Quelle der Störungen ist mehr trivialer Natur und kann durch Nebenreaktionen hervorgerufen werden. In der vorliegenden Untersuchung des Cadmiumamalgams hat eine Störung dieser Art viel Mühe bereitet, bis sie zuletzt aufgedeckt werden konnte. Es stellte sich heraus, dass die kathodische Abscheidung des Amalgams von einer Oxydation des Amalgams durch gelösten Sauerstoff begleitet wird. Der Effekt ist für das Amalgam „in statu nascendi" besonders gross. Es ergibt sich hieraus, dass der anodische Effekt in mit Sauerstoff gesättigten Lösungen den kathodischen Effekt an absoluter Grösse bedeutend übertrifft, weil der (negative) kathodische Effekt durch Oxydation des gebildeten Amalgams (positiver Effekt) zu klein gefunden wird. Durch systematisches Wiederholen der kathodischen Abscheidung von *Cd* wird der Sauerstoff der Lösung aufgebraucht und der kathodische Effekt wird dem anodischen gleich. Für das konzentrierte Amalgam war diese Methode nicht mehr gangbar, weil schon Spuren von Sauerstoff unregelmässige Sprünge in der Temperatur der Elektrode verursachten. Hier ist man auf die Aussagen des Anodeneffekts angewiesen. In der folgenden Tabelle ist ein Auszug aus den über 200 Messungen, die gemacht wurden, gegeben. Die erste Spalte gibt die Zusammensetzung des Amalgams, die zweite Spalte den kathodischen Effekt für Lösungen, die an Sauerstoff gesättigt sind. Man sieht, dass Abweichungen von den Werten der nächsten Spalte, wo der Sauerstoff durch häufiges Wiederholen des Kathodenprozesses aufgebraucht ist, besonders stark bei höherkonzentrierten

Amalgamen auftritt. Die anodischen Effekte (Spalte 4) sind durchweg etwas höher als die kathodischen. Aus den Kalibrationsdaten mit JOULE-Wärme (Spalte 5) wird dann in Spalte 6 der PELTIER-Effekt als Mittelwert aus den Werten der dritten und vierten Spalte berechnet. Die gegebenen Resultate stellen Mittelwerte aus den scheinbar besten Messungen dar. Die einzelnen Werte schwanken zuweilen bis zu 15 %, doch dürften die hier gegebenen Resultate für Orientierungszwecke genügen. Eine endgültige Messreihe hätte Kontrolle des gelösten Sauerstoffs verlangt, doch wurde fürs erste davon abgesehen, weil eine modifizierte Apparatur für genaue Messungen sich eben im Bau befindet.

PELTIER-Effekte an *Cd*-Amalgamelektroden.

Elektrolyt: Nahezu gesättigte $CdSO_4$-Lösung. Temperatur: 19° bis 20° C. Stromdichte: 1·4 bis 6 Milliamp./cm². Der kathodische Effekt ist eine Abkühlung. Apparatur der vorhergehenden Arbeit[1]).

1	2	3	4	5	6
Molprozent *Cd* $\frac{\text{Mol } Cd}{\text{Mol Amalgam}} \cdot 100$	Effekt in $\frac{mm}{F} \cdot 10^{-7}$			Kalibration $\frac{mm \cdot sec}{\text{JOULE}} \cdot 10^{-4}$	Π in $\frac{\text{JOULE}}{\text{FARADAY}}$
	Kathode mit O_2	Kathode ohne O_2	Anode		
0·05	35	45		2·62	17·200
0·5	30	44		2·60	16·900
2·2	20	40	43	2·57	16·200
4·4	18	38	43	2·55	15·900
6·4	15	38	40	2·46	15·800
8·3	13	35	38	2·39	15·300
10·2	10		35	2·27	15·400
12·0	8		30	2·17	13·800

Es war beabsichtigt, den PELTIER-Effekt in den beiden Armen des WESTON-Elements zu bestimmen, um ihn mit dem bekannten Temperaturkoeffizienten dieses Elements zu vergleichen. Es stellte sich aber heraus, dass dieses Ziel mit der benutzten Anordnung nicht zu erreichen ist, denn sie erlaubt es nicht, die latenten Wärmen der die EMK mitbestimmenden Prozesse, die in der Lösung selbst stattfinden, zu bestimmen. Es musste darum auf Messungen in Gegenwart des festen Salzes verzichtet werden.

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) 153, 309. 1931.

Die theoretisch verlangte Gleichheit des PELTIER-Koeffizienten $\pi = \frac{\Pi}{z\mathfrak{F}}$ mit $T\frac{dE}{dT}$ für die Amalgamelektrode lässt sich übrigens angenähert nachweisen. F. E. SMITH[1]) fand aus einer ungleich temperierten Amalgamzelle $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{15^\circ - 20^\circ} = 34{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$ Volt/Grad. Vernachlässigen wir die von EASTMAN eingeführten kleinen und in unserem Falle unbekannten Korrekturen für Q^*, so brauchen wir nur noch den von SMITH gefundenen Wert auf die ungesättigte Lösung zu korrigieren. Da der Temperaturkoeffizient $\left(\frac{dE}{dT} = 0\right)$ des bei 4°C gesättigten Cadmiumelements sich von dem Temperaturkoeffizienten $\left(\frac{dE}{dT} = 4{\cdot}075 \cdot 10^{-5}\right)$ des Normalelements im wesentlichen nur durch den Temperaturkoeffizienten des Lösungsprozesses von $CdSO_4$

$$CdSO_4 + \frac{\frac{8}{3}}{A - \frac{8}{3}} CdSO_4 \cdot A \cdot H_2O = \frac{A}{A - \frac{8}{3}} \cdot CdSO_4 \cdot \frac{8}{3} \cdot H_2O \qquad (11)$$

unterscheidet[2]), beträgt die gesuchte Korrektur $4{\cdot}075 \cdot 10^{-5}$. Der Temperaturkoeffizient für das Amalgam in ungesättigter Lösung berechnet sich zu etwa $30{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ Volt/Grad[3]), entsprechend einem PELTIER-Effekt von etwa 9000 Joule/Faraday. Dieser Wert kommt dem von uns gefundenen Wert 13800 für das konzentrierte Amalgam (7%) genügend nahe. Der Unterschied der beiden Werte dürfte in dem für konzentriertere Amalgame bedeutenden Wert der Entropie der Bildung des festen Amalgams liegen. SMITHS Konzentration (10%) ist in unserem Falle noch nicht erreicht.

Auf weitere interessante Schlüsse im Zusammenhang mit EASTMANS Berechnung der absoluten Entropie des Cl' soll hier wegen mangelnder Präzision der in Betracht kommenden Daten abgesehen werden. Doch sei schon hier darauf hingewiesen, dass aus Messungen von SEEBECK-Effekten und also besonders aus PELTIER-Effekten die absolute partielle spezifische Wärme der Ionen ($\bar{c}_p$) berechnet werden kann, falls die in dieser Arbeit vertretenen theoretischen Ansichten

---

[1]) F. E. SMITH, Phil. Mag. (6) 19, 250. 1910. [2]) E. COHEN, Z. physikal. Ch. 34, 614. 1900. [3]) Vgl. L. J. BIRCHER und G. D. HOWELL, J. Am. chem. Soc. 48, 34. 1926, die für $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid 1{\cdot}0004$ norm. $H_2SO_4 \, \frac{dE}{dT} = 30 \cdot 10^{-5}$ angeben.

gerechtfertigt sind. Da für eine Einzelelektrode bei Vernachlässigung von Q^* von der in Gleichung (9) gegebenen Grösse

$$\Pi = z\pi\mathfrak{F} = z\mathfrak{F}T\frac{dE}{dT} = T\Delta\bar{S}, \tag{12}$$

so ist

$$\frac{\partial\frac{\Pi}{T}}{\partial \ln T} = z\mathfrak{F}\frac{\partial}{\partial \ln T}\cdot\frac{dE}{dT} = \Delta\bar{c}_p. \tag{13}$$

Smith hat die Temperaturkoeffizienten für beide Arme des Weston-Elements bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Wenn wir seine $\frac{dE}{dT}$ gegen log T auftragen, so erhalten wir aus der Neigung der Geraden $\Delta\bar{c}_p$. Für die Hg_2SO_4-Elektrode ist

$$z\mathfrak{F}\frac{\partial}{\partial \ln T}\frac{dE}{dT} = 364 \text{ Joule/Grad}$$

$$\bar{c}_p(SO_4'') = 87 + c_p(Hg_2SO_4) - 2c_p(Hg) \cong 113 \text{ cal/Grad.}$$

Die Berechnung für $\bar{c}_p(Cd^{++})$ aus der Amalgamelektrode lässt sich wegen des komplizierten Prozesses nicht ohne weiteres durchführen.

Zusammenfassung.

Die von Lange und Miščenko vorgeschlagenen Q^*-Korrekturen bei der Gleichsetzung von Peltier-Wärmen mit der latenten Wärme der Elektrodenprozesse dürfen bei Anwendung der klassischen Thermodynamik nur bei Konzentrationspolarisation auftreten.

Ein scheinbar noch nicht beschriebener thermo-elektrischer Effekt wird zur Deutung des Einflusses von Konzentrationspolarisation auf den Peltier-Effekt herangezogen.

Am Beispiel der Cadmiumamalgamelektrode in $CdSO_4$-Lösung werden verschiedene Störungsursachen bei der Messung von Peltier-Effekten besprochen und die erhaltenen Resultate mit Messungen von Thermoketten verglichen.

Am Beispiel der $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid SO_4''$ -Elektrode wird die Berechnungsmöglichkeit der absoluten partiellen spezifischen Wärmen von einzelnen Ionen gezeigt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, den Herren Prof. W. M. Latimer, Prof. E. D. Eastman und Dr. F. O. Koenig meinen Dank für die Durchsicht dieser Arbeit auszusprechen.

Berkeley, Cal., University of California.

Adsorption und Oberflächenenergie an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen. III.

Zur Kritik der Theorien der Umkehrung von Adsorptionsreihen in Lösungen.

Von

B. Iliin.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 7. 5. 31.)

Die Vorstellung über die Konkurrenz elektrischer Momente der zu adsorbierenden Moleküle erlaubt die Adsorptions- und Desadsorptionserscheinungen der gelösten Körper an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen, sowie die Inversionserscheinungen von Adsorptionsreihen und der Benetzungswärmen für echt hydrophobe und hydrophile Oberflächen bei polaren und unpolaren Lösungsmitteln zu erklären. Für poröse Pulver (Kohlen) aber kann die Umkehrung der Adsorptionsreihen allein durch die Hypothese des Übergangs der hydrophoben Oberfläche in hydrophile nicht erklärt werden. Hier muss unbedingt das Vorhandensein von Ultraporen zugelassen werden, welche für Stoffe mit grossem Molekularvolumen undurchdringlich sind, wobei die gesamte Adsorptionsoberfläche für quasi hydrophile Kohle fast gänzlich durch Ultraporen bestimmt wird (Ultraporositätstheorie).

Die von uns entwickelte Theorie der Adsorption[1]) führte zu einer Reihe theoretischer Beziehungen, die experimentell bestätigt worden sind, und erlauben nun, die elektrische Natur der Adsorptionskräfte als zweifellos anzusehen. Wir haben ferner die nach der gefundenen Einheitlichkeit der Adsorption und Oberflächenspannung der Lösungen[2]) ganz natürliche Verallgemeinerung der elektrischen Vorstellungen über die in den Erscheinungen der Oberflächenspannung und der Benetzung einwirkenden Kräfte veranschaulicht[3]).

Das Molekül des im Verhältnis zu der Oberflächenspannung aktiven Stoffes oder das Molekül der benetzenden Flüssigkeit kann ebenso wie ein zu adsorbierendes Gasmolekül in erster Annäherung als elektrischer Dipol betrachtet werden, der über ein bestimmtes elektrisches Moment $\tau = d \cdot \eta$ verfügt, wo η die Grösse der positiven oder negativen Ladungen, aus welchen dieser Dipol schematisch besteht, und d den Abstand zwischen denselben darstellt (Fig. 1).

---

[1]) B. Iliin, Phil. Mag. **48**, 193. 1924. W. Tarassoff, Physikal. Z. **25**, 369. 1924. B. Iliin, Z. Physik **33**, 435. 1925. [2]) B. Iliin, Physikal. Z. **26**, 497. 1925. **27**, 591. 1926. [3]) B. Iliin, J. angew. Phys. (russisch) **2**, 251. 1925.

Es ist leicht begreiflich, dass, wenn solch ein molekular-elektrischer Dipol in ein elektrisches Oberflächenfeld auf der Trennungsgrenze zweier Phasen fällt, es der Anziehung folgt. Das oberflächliche elektrische Feld in der Oberflächenschicht der Flüssigkeit (überhaupt an der Trennungsgrenze) wird durch die elektrische Oberflächenenergie, den Gradient der elektrischen Kraft an der Trennungsgrenze, bedingt, der schliesslich durch die verschiedene Grösse des elektrischen Moments der Moleküle sich gegenseitig berührender Phasen, d. h. durch den Unterschied in den dielektrischen Konstanten derselben, bestimmt wird. Im wesentlichen ist hier das Molekularfeld derselben elektrischer Natur, wie im Falle der Oberfläche des festen Körpers, welche die Moleküle des Gases heranzieht, d. h. im Falle der Gasadsorption. Der Wirkungsmechanismus dieses Feldes ist aber etwas anders. Er wird von uns wie folgt beschrieben[1]).

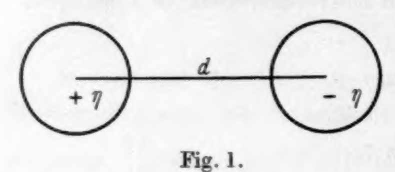


Fig. 1.

„Die Moleküle der Buttersäure in wässeriger Lösung versammeln sich auf der Oberfläche der Lösung („werden durch die Oberfläche adsorbiert" — es ist unserer Vorstellung nach ein Konditionalausdruck), wodurch die Oberflächenspannung des reinen Wassers abnimmt, da (Fig. 2) das elektrische Moment des Wassermoleküls τ_1 grösser ist als das des Buttersäuremoleküls τ_2, was der Tatsache entspricht, dass die dielektrische Konstante des Wassers ε_1 grösser ist als die der Buttersäure ε_2. Die unter der Oberflächenschicht gelegenen Moleküle ziehen die auf der Oberfläche befindlichen Moleküle des Wassers und der Buttersäure ins Innere der Lösung hinein (es ist dies der sogenannte Oberflächendruck). Diese Anziehung ist für Wassermoleküle gleich $A\tau_1$, für Buttersäuremoleküle gleich $A\tau_2$, wo A der Proportionalitätskoeffizient ist. Da $A\tau_1 > A\tau_2$ ist, werden die Wassermoleküle ins Innere der Lösung mit grösserer Kraft eingezogen als die der Buttersäure; demzufolge ergibt sich auf der Lösungsoberfläche ein Überschuss, Verdichtung von Buttersäure (Hibbssche Adsorption, wenn man be-

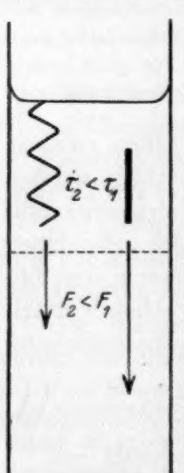


Fig. 2.

[1]) B. Iliin, J. angew. Phys. (russisch) 2, 252. 1925.

liebige Verdichtung, sogar diejenige, welche durch die Konkurrenz der Kräfte, wie im gegebenen Falle, hervorgerufen wird, als Adsorption betrachtet)"[1]). Die hier angeführte Hypothese der Einziehung der Moleküle des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels ihres Moments proportional aus der Grenzschicht ins Innere der Lösung kann leicht für jede Trennungsgrenze verschiedener sich gegenseitig berührender Phasen angewandt werden, im einzelnen für den uns im gegebenen Moment interessierenden Fall der Adsorption aus Lösungen durch feste Pulver. Hier sind folgende Fälle möglich:

I. Falls das Oberflächenmolekül des festen Pulvers über ein grösseres Moment τ_f verfügt[2]) als das des Lösungsmittels τ_z ($\tau_f > \tau_z$), d. h. wenn das Pulver lyophil ist[3]), werden sich die in die Flüssigkeit eingeführten Moleküle des gelösten Stoffes mit dem Moment $\tau_s < \tau_z$ (Lösungsmittel—polare Flüssigkeit) in der Oberflächenschicht an der Grenze fester Körper—Flüssigkeit nicht versammeln, und zwar aus folgenden Gründen:

Auf der Grenze festes Pulver—Flüssigkeit (siehe Fig. 3) wirkt auf ein beliebiges Molekül (des Lösungsmittels oder des gelösten Stoffes)

---

[1]) Die weitere Entwicklung dieser Ideen stammt von W. K. SEMENTSCHENKO, der die allgemeine Theorie der Adsorptions- und Verteilungserscheinungen auf Grund des ϵ-Theorems von BOLTZMANN zutage brachte. W. K. SEMENTSCHENKO gibt eine Gleichung, die der GIBBSschen Gleichung analog ist, die auf solche Weise eine molekular-kinetische Interpretation erhält (siehe Z. physikal. Ch. **129**, 178. 1927). Siehe gleichfalls P. A. REHBINDER (Z. physikal. Ch. **121**, 103. 1926), wo er die von mir gegebene Erklärung der Oberflächenaktivität darlegt; ferner Z. physikal. Ch. **129**, 161. 1927. J. angew. Physik **4**, 123. 1929. Z. physikal. Ch. (A) **142**, 282. 1929. (A) **146**, 63. 1930, in deren theoretischem Teil er vom Prinzip des Polaritätsunterschieds Gebrauch macht, der mit der von mir und von SEMENTSCHENKO gegebenen Oberflächenaktivitätstheorie verbunden ist. Hinweise auf die Rolle des Polaritätsunterschieds finden wir auch bei FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 260. 1922.

[2]) Wenn das Molekül ein einfacher Dipol ist, so stellt das Moment ein gewöhnliches elektrisches Dipolmoment dar, der $d\,\eta$ gleich ist, wo η die Ladungsgrösse und d der Abstand zwischen den Ladungen ist. In dem Falle, wo das Molekül ein kompliziertes System vorstellt, muss unter dem Moment ein verallgemeinertes elektrisches Moment $\tau = \frac{\psi}{\varphi}$ verstanden werden, wo ψ die potentielle Energie des Moleküls im Felde mit dem Potential φ ist (W. K. SEMENTSCHENKO).

[3]) Benetzungsfragen, die Rolle des Randwinkels beim Auftauchen des schweren Pulvers, siehe VALENTINER, Physikal. Z. **15**, 425. 1914. FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 211, 218. HOFMANN, Z. physikal. Ch. **83**, 385. 1913. EHRENBERG und SCHULTZE, Einwirkung der adsorbierten Luftschicht auf die Benetzbarkeit (Koll. Z. **15**, 183. 1914). BARTSCH, Koll. Z. **38**, 321. 1926.

die Resultante F der Kräfte der Anziehung dieses Moleküls zum festen Körper und zur Flüssigkeit, die zum festen Körper gerichtet ist (diese Kraft ist proportional $\tau_f - \tau_z > 0$). Da das Moment des Moleküls des gelösten Stoffes $\tau_s < \tau_z$ ist, so ist auch die auf das Molekül des gelösten Stoffes wirkende Attraktionskraft zum festen Körper F_s (die auch dem Moment des Moleküls, auf welches sie wirkt, proportional ist) kleiner als die Kraft der Anziehung des Flüssigkeitsmoleküls zum selben Körper F_z:

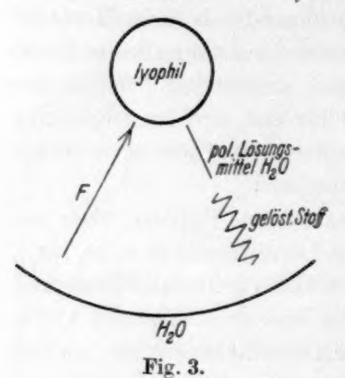


Fig. 3.

$$F_s = A\tau_s;\ F_z = A\tau;\ F_s < F_z,$$

d. h. auf der Grenzfläche des Pulvers bleiben die Lösungsmittelmoleküle (siehe Fig. 3, wo durch ein Stäbchen das Molekül des Lösungsmittels und durch ein Schlängchen das Molekül des gelösten Stoffes bezeichnet ist).

In diesem Falle werden wir keine Adsorption des gelösten Stoffes in der Grenzschicht haben.

II. Im Gegenteil, falls $\tau_f < \tau_z$ ist, d. h. wenn das Pulver lyophob und $\tau_s < \tau_z$ wie zuvor ist (Lösungsmittel—polare Flüssigkeit), wirkt aus denselben Gründen auf das Molekül in der Oberflächenschicht die Resultante F, die bereits nach der Richtung des Lösungsmittels gerichtet ist (da diese Kraft F hier gleich $A'[\tau_f - \tau_z] < 0$ ist; siehe Fig. 4).

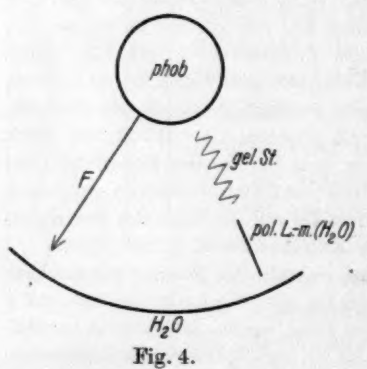


Fig. 4.

Beim Hinzufügen zur Flüssigkeit des gelösten Stoffes, wenn das Molekül des Lösungsmittels in der Oberflächenschicht dem Molekül des gelösten Stoffes begegnet, wirkt auf das eine sowie auf das andere die nach der Richtung der flüssigen Phase gerichtete und der Grösse des Moments des gegebenen Moleküls proportionale Kraft ein; da $\tau_s < \tau_z$ ist, so ist auch $F_s < F_z$.

Die Moleküle des Lösungsmittels werden deshalb in die flüssige Phase eingezogen und die Moleküle des gelösten Stoffes bleiben in der Oberflächenschicht; in der Oberflächenschicht geschieht die Adsorption des gelösten Stoffes (siehe Fig. 4).

III. Man kann sich leicht vorstellen, was geschehen wird, wenn wir als Lösungsmittel eine unpolare Flüssigkeit nehmen werden (d. h. eine Flüssigkeit mit einem kleinen Molekülmoment, z. B. Hexan oder Benzol). In diesem Falle kann geschehen, dass $\tau_s > \tau_z$ ist, und wir haben dann augenscheinlich folgende Adsorptionsumkehrung: an der Grenze lyophiles Pulver—Flüssigkeit haben wir die Adsorption des gelösten Stoffes (Fig. 5), an der Grenze lyophobes Pulver—Flüssigkeit haben wir sie nicht (Fig. 6).

Experimentelles Material im genannten Gebiet ist in den Arbeiten von Kruyt und v. d. Spek (1919) und Bachmann und Brieger (1925) erhalten worden, von denen die Tatsache der Benetzungswärmen-

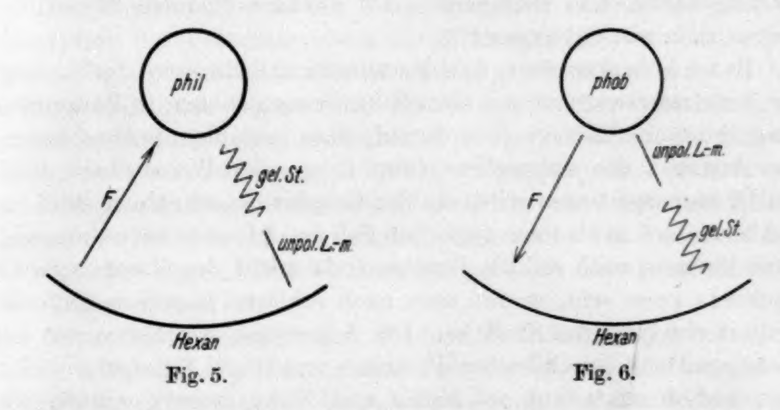


Fig. 5. Fig. 6.

veränderung beim Übergang vom reinen Lösungsmittel zur Lösung festgestellt worden ist[1]).

Kruyt und v. d. Spek fügten 5 g des vorher mit Wasser benetzten Kohlenpulvers (Blutkohle Merck) zu der Kristallviolettlösung bei der Konzentration 0·00472 norm. im Calorimeter, bestehend aus einem in einem Dewar-Gefäss angebrachten Glas, zu, und beobachteten dabei eine Temperatursteigerung von 0·027°. Die von ihnen auf solche Weise festgestellte differentielle Wärmetönung der Adsorption ergab sich zu etwa 3·4 cal/g Kohle bei der Adsorption 0·0004 Mol Kristallviolett.

Das Hinzufügen eines gleichen, d. h. mit Wasser benetzten Kohlenpulvers zum reinen Wasser ergab keine Wärmetönung.

---

[1]) Adsorption und Benetzungswärme aus Lösungen: Kruyt und v. d. Spek, Koll. Z. **24**, 152. 1919. Bachmann und Brieger, Koll. Z. **36**, 142. 1925.

BACHMANN und BRIEGER beschäftigten sich mit den Benetzungswärmen von Metallpulvern durch Öle in einem DEWAR-Gefäss als Calorimeter, welches bei den Experimenten 200 cm³ Öl enthielt und 20 g des untersuchten Pulvers zugefügt wurden, mit einem Widerstandsthermometer aus 0·1 mm Eisendraht von 100 Ohm Widerstand. Ihre Messungen zeigten, dass „das Zufügen einer geringen Menge von Ölsäure zum Petroleum eine bedeutende Zunahme der Benetzungswärme erzeugt, im Einklang mit der Beobachtung von SOUTHCOMBE und WELLS, dass solche Zufügungen die Kapillaraktivität der Öle erhöhen.“ Nach ihren Angaben ist die Benetzungswärme des *Cu*-Pulvers mit reinem Petroleum 5·3 bis 6 cal/100 g Pulver und die Benetzungswärme mit Petroleum + 1% Ölsäure 20·5 bis 22 cal/100 g Pulver, d. h. viermal so gross[1]).

Es ist bemerkenswert, dass BACHMANN und BRIEGER das Studium der Benetzungswärmen mit dem Schmierungsproblem in Zusammenhang bringen. Sie verweisen darauf, dass nach den Beobachtungen von ACHESON der dispergierte Graphit aus der Wasserphase durch das Öl hinausgestossen wird, da der Graphit ein oleophiler Stoff ist, und betrachten es als einen typischen Fall der Adsorptionsverdrängung. Ihrer Meinung nach soll die Benetzungsfähigkeit des Graphits für Öl besonders gross sein, womit man auch erklären kann, weshalb der Graphit ein lyophiler Stoff ist. Die Adsorption der Fettsäuren aus Lösungsmitteln verschiedener Polarität wurde auf Silicagel von PATRIK und JONES[2]) und auf Kohle von NEKRASSOW[3]) geprüft. Im experimentellen Teil der erwähnten Artikel von REHBINDER werden ebenfalls Daten über experimentelle Anwendung der erwähnten theoretischen Vorstellungen im Gebiet der Benetzungswärmen und der Suspensionssedimentation angeführt. In diesen Arbeiten kommen Fälle vor, wo das experimentelle Material vom theoretischen Schema nicht umfasst wird. Z. B. wenn die Stabilisation der Suspension durch oberflächenaktive Stoffe parallel deren Adsorption an der Grenze suspendierte Partikel—Lösung geschieht, und wenn die Suspension des Graphits in Benzol durch Fettsäuren stabilisiert wird, geschieht die Adsorption der Fettsäuren an der Grenze Graphit—Benzol, was unter der

---

[1]) Siehe ferner BERL und WACHENDORFF, Koll. Z. **36**, 40. 1925. TRAUBE, Metall und Erz **1928**, 1. ILIIN und ROSANOFF, Z. Physik **55**, 285. 1929. [2]) PATRIK und JONES, J. physical Chem. **29**, 6. 1925. [3]) NEKRASSOW, Z. physikal. Ch. **136**, 29. 1928. Auch Fettsäureadsorption aus Toluol auf SiO_2 bei HOLMES und MACKELVEY (J. physical Chem. **32**, 1522. 1928).

Annahme stattfinden kann, dass der Graphit im gegebenen Falle ein lyophiles Pulver ist, da dann die Resultante vom Benzol zum Graphit gerichtet und $A\tau_1 > A\tau_2$ ist (Fig. 5).

Dasselbe geschieht auch beim Pulver $BaSO_4$.

Scheinbar müsste in beiden Fällen die Buttersäure, welche über ein grösseres elektrisches Moment als Heptylsäure verfügt, einen grösseren Effekt aufweisen[1]). Es ergibt sich aber gerade das Gegenteil[2]).

Ein anderes Beispiel: Die differentielle Adsorptionswärme auf der Grenze fester Körper—Flüssigkeit kann nur in dem Falle beobachtet werden, wenn an dieser Grenze die Adsorption geschieht.

Das Kohlenpulver ist im Hexan lyophob; demzufolge muss die Adsorption der Fettsäure sowie die differentielle Adsorptionswärme fehlen (Fig. 6), tatsächlich aber ist letztere gleich 59[3]). Ebenso verhält sich das hydrophile Pulver SiO_2: Die Adsorption der Buttersäure aus wässeriger Lösung muss ausbleiben (Fig. 3); jedoch ist die differentielle Adsorptionswärme gleich 14·5[4]). Übrigens, wie P. Rehbinder im deutschen Artikel mit denselben Daten[5]) beweist, sind diese Effekte fast unmessbar klein. Es ist möglich, dass sie in den Beobachtungsfehlergrenzen liegen. Hier sind weitere genauerere und ausführlichere Messungen erforderlich.

Interessante Bemerkungen, die hier berührten Fragen betreffend, finden wir bei F. E. Bartell und Jing Fu[6]). Die hier entwickelte Theorie der Erscheinungen der Adsorption und Desadsorption gelöster Körper an der Trennungsgrenze verschiedener sich berührender Phasen stösst bei der Erläuterung des experimentellen Materials auf gewisse Schwierigkeiten, was auch verständlich ist, wenn man die Einfachheit und den Schematismus der Theorie in Betracht zieht.

Zu diesen Schwierigkeiten gehören ebenfalls die folgenden. Die Abnahme der Oberflächenspannung bei der Einführung von Fettsäure in das Wasser ist vom Standpunkt des Prinzips der Konkurrenz der Momente leicht erklärlich, wie im Anfang des Artikels erwähnt ist.

Ein grösserer Effekt der Erniedrigung der Oberflächenspannung besteht für die Valeriansäure (DK = 2·67) im Vergleich mit der Propion-

---

[1]) Hier muss unter „Moment" ein verallgemeinertes Moment begriffen werden.
[2]) Siehe P. Rehbinder, Z. physikal. Ch. (A) 146, 66. 1930. [3]) Siehe P. Rehbinder, J. angew. Physik 6, 127. 1929 (russisch). [4]) Loc. cit., S. 126. [5]) Z. physikal. Ch. (A) 142, 285. 1929. [6]) F. E. Bartell und Jing Fu, Coll. Symp. Ann. 7. 1930.

säure (DK = 3·15) oder mit der Buttersäure (Fig. 7), d. h. die bekannte Regel von TRAUBE wird von unserem Standpunkt aus dadurch bedingt, dass die DK der Valeriansäure von der DK des Wassers mehr abweicht als die der Propionsäure. [Wenn die DK des gelösten Stoffes der DK des Wassers gleich wäre, würde die Adsorption an der Trennungsgrenze überhaupt nicht geschehen[1])].

Qualitativ ist die Regel von TRAUBE erklärt; der quantitative Unterschied in den Erniedrigungen der Oberflächenspannung für die Valerian- und Propionsäure [das Verhältnis der Kapillaraktivitäten für sie ist nach FREUNDLICH[2]) $\frac{68\cdot5}{8\cdot93} = 7\cdot7$] scheint dem kleinen Unterschied in der DK dieser Säuren nicht zu entsprechen.

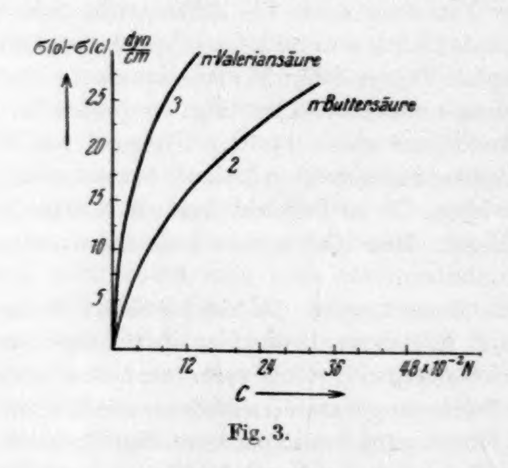


Fig. 3.

Wir vermuten, dass dieser Umstand auf die Einwirkung des unpolaren Teils des Moleküls zurückzuführen ist (LANGMUIR). Vom selben komplizierten Standpunkt aus kann auch die experimentelle Tatsache erklärt werden, dass einige oberflächenaktive Stoffe an der Grenze Wasser—unpolare Flüssigkeit stärker adsorbiert werden als auf der Grenze Wasser—Luft. Die Aufklärung der Sensibilisationserscheinungen bei Sedimentation kann möglicherweise ebenfalls damit verbunden sein[3]).

---

[1]) Wie aus dem vorher Erwähnten zu ersehen ist, ist hierbei angenommen, dass mit der Zunahme der DK auch das Moment des Moleküls zunimmt.
[2]) FREUNDLICH, Kapillarchemie, S. 89. 1922. [3]) FREUNDLICH und RONA, Bioch. Z. 81, 87. 1917.

Wir gehen nun über zu der uns interessierenden Frage der Adsorptionsregel von TRAUBE bei Adsorption durch Kohle aus wässerigen Lösungen.

Die adsorbierende Kohlenoberfläche kann nicht durchweg als glatte Fläche eines vollständigen Kristalls betrachtet werden. Sie besitzt Poren und Mikroporen (Ultraporen)[1]).

Die Kohlenaktivität (ihre erhöhte Adsorptionskapazität) wird durch zwei Faktoren bedingt: durch die Adsorptionsfähigkeit $\mathfrak{a}$ der Einheit ihrer hochverzweigten (Poren-) Oberfläche und durch die Grösse der Gesamtfläche S von 1 g Kohle, die für die eine oder die andere Sorte der adsorbierten Moleküle zugänglich ist.

Da die Ultraporen einen kleinen Durchmesser (der sich den Dimensionen der Moleküle annähert) besitzen, so sind diese Poren grösseren Molekülen nicht zugänglich (z. B. den Molekülen höherer Homologer von Fettsäuren — Heptyl- oder Stearinsäuren —, während die Moleküle niedrigerer Homologer — Propion- und Buttersäure — in diese Poren leichter eindringen). 1 g von einer und derselben Kohle hat eine verschiedene Adsorptionsoberfläche S für verschiedene Molekülsorten; z. B. S_1 für Propionsäure ist grösser als S_2 für Heptylsäure.

Die Erfahrung zeigt, dass das gewöhnliche aktive Kohlenpulver im Sinne der Fettsäureadsorption aus deren wässerigen Lösungen sich als hydrophober beweist, d. h. dass erstens die Fettsäuren an der Grenze Pulver—Lösung adsorbiert werden und zweitens, dass die Säure mit kleinerer DK stärker adsorbiert wird. Deshalb[2]) ist für solche Kohle

$$\mathfrak{a}_P < \mathfrak{a}_H \quad \text{und} \quad A_P < A_H.$$

Als Beispiel führen wir die Daten von B. NEKRASSOW[3]) und M. DUBININ[3]) an (siehe Tabelle 1, Spalte I und In).

---

[1]) Siehe HERBST, Bioch. Z. 115, 204. 1921. UMETSU, Bioch. Z. 135, 477. 1923. KOLTHOFF, Ch. Ztg. 51, 425. 1927. HONIG, Kollch. Beih. 22, 396. 1926. PANETH und RADU, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1223. 1924 (Adsorption der hochmolekularen Farbstoffe). RUFF, Z. angew. Ch. 38, 11664. 1925. Koll. Z. 38, 174. 1926. Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 415. 1927. LANDT, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. 79, 44. 1929. SABALITSCHKA, Pharm. Ztg. 23, 1. 1929. LOWRY, On the Nature of „active" carbon (J. physical Chem. 34, 63. 1930). DUBININ, Z. physikal. Ch. (A) 150, 145. 1930.

[2]) A bedeutet die Gesamtmenge der adsorbierten Moleküle, das Zeichen P entspricht der Propionsäure und das Zeichen H der Heptylsäure.

[3]) B. NEKRASSOW, Z. physikal. Ch. 136, 26. 1928. M. DUBININ, Z. physikal. Ch. (A) 150, 149. 1930. Siehe die frühere Arbeit von P. HONIG, Kollch. Beih. 22, 396. 1926. Siehe gleichfalls Artikel von H. N. HOLMES und C. J. B. THOR, The Adsorption of Fats from volatile Solvents (Coll. Symp. Ann. 7, 213. 1930).

Tabelle 1.

Adsorption von Fettsäuren aus wässerigen Lösungen.

Benennung der Säuren	Zahl der Kohlenstoffatome	Adsorption in Prozenten auf Kohle			
		I NEKRASSOW	*In* DUBININ	*Y* NEKRASSOW	*If* DUBININ
Ameisensäure	1	13·3		52·2	
Essigsäure	2	16·0		47·6	
Propionsäure	3	22·3	50·6	44·1	21·0
n-Buttersäure	4	35·5		37·2	
n-Valeriansäure	5	51·3	81·6	29·4	14·5
n-Capronensäure . . .	6	67·1		17·8	
n-Önanthsäure	7	76·1		13·3	

Untersuchungen mehrerer Autoren[1]) zeigen, dass man beim Variieren der Zubereitungsoperationen der Kohle (insbesondere ihres Aktivierungsprozesses) neben der aktiven Kohle (z. B. bei DUBININ die Kohle Nr. 75b, die bei 1000° C durch CO_2 aktiviert wurde) eine weniger aktive Kohlenmodifikation erhalten kann (z. B. wurde bei DUBININ die Kohle Nr. 73e bei 850° C durch Luft aktiviert). Diese weniger aktive Kohlenmodifikation adsorbiert keine hochmolekularen Stoffe, z. B. Methylenblau[2]), und ergibt die Umkehrung der Reihe von TRAUBE (siehe Tabelle 1, Spalte *Y* und *If*).

Man kann vermuten, dass die Poren der hoch-aktiven Kohlensorten grösser sind und also grossen Durchmesser besitzen, d. h. dass deren Oberfläche S für hochmolekulare Stoffe leicht zugänglich ist[3]).

Schwach-aktive Modifikationen der Kohle haben hingegen ein kleines Porenvolumen, darum ist das Eindringen von ziemlich grossen Molekülen in diese Mikroporen schwierig.

Auf diese Weise gilt als Hauptfaktor, der die Zunahme der Adsorptionskapazität der aktiven Kohle[4]) bestimmt, nicht die Zunahme von a, sondern die Kohlenoberflächenzunahme, die mit der des Volumens des Durchmessers der Poren verbunden ist.

Unter diesen Voraussetzungen kann die Umkehrung der Adsorptionsregel von TRAUBE in der wenig-aktiven Kohle folgendermassen erklärt werden, was auch DUBININ macht[5]).

---

[1]) Siehe z. B. die zitierten Arbeiten von B. NEKRASSOW, M. DUBININ, E. LANDT und H. LOWRY. [2]) Siehe DUBININ, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 157. 1930. [3]) H. LOWRY, loc. cit. [4]) Siehe die Arbeiten von E. LANDT, H. LOWRY, M. DUBININ u. a. [5]) M. DUBININ, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 153. 1930.

Wir nehmen an, dass $\mathfrak{a}$ in der wenig-aktiven Kohle im einfachsten Falle unverändert blieb; also ist $\mathfrak{a}_{\text{Prop}} < \mathfrak{a}_{\text{Heptyl}}$. Bezüglich des Porenvolumens für diese Kohle kann man sagen, dass es kleiner ist, der Porendurchmesser ist ebenfalls kleiner und die Poren sind den grossen Molekülen schwerer zugänglich; demzufolge ist $S_{\text{Prop}} \gg S_{\text{Heptyl}}$, wo S_P die Adsorptionsoberfläche von 1 g Kohle für Propionsäure und S_{Heptyl} dasselbe für Heptylsäure ist. Also (da $A = \mathfrak{a} \cdot S$ ist) kann es vorkommen, dass $A_P > A_{\text{Heptyl}}$ ist, wo A die Gesamtmenge der adsorbierten Säure ist, d. h. dass die Umkehrung der Adsorptionsregel von Traube erfolgen wird[1]).

Wenn man nach der Adsorption der reinen Stoffe, z. B. nach der Benetzung mit Alkoholen urteilt[2]), macht solche Kohle den Eindruck eines lyo(hydro)philen Pulvers. In diesem Falle werden die niedrigeren Homologen der Alkoholreihe (Äthylalkohol, DK = 27·3), die ein kleineres molekulares Volumen haben, stärker als höhere Homologe (i-Amylalkohol, DK = 5·8) adsorbiert. Dies geschieht darum, weil der Äthylalkohol in das Innere der Poren leichter eindringt als i-Amylalkohol, aber nicht deshalb, weil $\mathfrak{a}_{\text{Äthyl}} > \mathfrak{a}_{\text{Amyl}}$ ist. Demzufolge kann man solches Kohlenpulver bedingungsweise „quasi-lyophil" nennen. Eine vollständige Analogie mit dem lyophilen Pulver kann hier jedoch nicht gegeben werden. Beim Zufügen irgendeines lyophilen Pulvers (z. B. Quarz) zur Wasserlösung der Fettsäure (siehe Fig. 3, $\tau_s < \tau_z$) werden die Moleküle der Fettsäure nicht in die Oberflächenschicht ausgestossen, sondern bleiben in der Lösung. Dagegen haben wir für

[1]) Wir nehmen an, dass es bei $\mathfrak{a}_P < \mathfrak{a}_H$ dann geschehen wird, wenn $\mathfrak{a}_P \cdot S_P > \mathfrak{a}_H \cdot S_H$ sein wird, d. h. wenn der zweite Multiplikator S_P im Produkt $\mathfrak{a}_P \cdot S_P$ sich als bedeutend grösser erweisen wird als S_H (falls $\frac{S_P}{S_H} > \frac{\mathfrak{a}_H}{\mathfrak{a}_P}$ ist). Die Hypothese, dass die spezifische Oberfläche des adsorbierenden Pulvers S, d. h. die Adsorptionsoberfläche von 1 g davon eine veränderliche Grösse für verschiedene zu adsorbierende Moleküle vorstellt, hat eine sehr wesentliche Bedeutung und verändert gründlich die theoretischen Berechnungen im Gebiet der Adsorption. Falls man bei der Adsorption von einfachsten Gasen mit kleinen Molekülen (jedenfalls ohne von der Wirklichkeit bedeutend abzuweichen) S als konstant betrachten kann, so stellt S im Falle von Adsorption aus Lösungen auch die Funktion der Moleküldimension (siehe die zitierten Arbeiten von E. Landt, Th. Sabalitschka, M. Dubinin, sowie B. Iliin und B. Rosanoff, Z. Physik **55**, 285. 1929) und die Funktion der Zeit der Adsorption (Kinetik von S) und vielleicht die Funktion der Konzentration (des Druckes) p vor. Es ist möglich, dass der letzte Umstand bei grossen Intervallen der Drucke (von den allerkleinsten an) die Gleichung der Adsorptionsisotherme in Gasen und Lösungen beeinflusst. [2]) B. Iliin, Physikal. Z. **30**, 881. 1929. Prager Vorträge.

quasi-hydrophiles wenig-aktives Kohlenpulver die Adsorption der Fettsäure auf der Kohlenoberfläche ebenso wie für hydrophobe Kohle; und der Unterschied von hydrophober-aktiver Kohle (siehe Tabelle 1) besteht nur in der Umkehrung der Adsorptionsreihen (Umkehrung der Adsorptionsregel von TRAUBE). Dies veranlasst uns, die Hypothese der lyo(hydro)philen Modifikation der Kohle, insbesondere die Hypothese der Graphitierung der Oberfläche (beim Herstellen der wenig-aktiven Kohle wird die Oberfläche derselben graphitiert)[1]), abzulehnen und uns auf andere Hypothesen zu stützen.

Wenn man annimmt, dass die Kohlenporen mit Luft[2]) gefüllt sind, so geht der Prozess so, als wenn die Lösung beim Eindringen in die Kohlenporen nicht an die Kohle, sondern an die Luft grenzte[3]).

Dann haben wir mit der Adsorption an der Grenze Lösung—Luft zu tun und ist die Umkehrung der Adsorptionsregel von TRAUBE leicht zu erklären. Tatsächlich spielt für die aktive Kohle (S ist zu gross und R der Poren auch) die Oberfläche der Ultraporen keine Rolle:

$$S_P = S_H;\ \alpha_P < \alpha_H,$$

---

[1]) M. DUBININ, Z. physikal. Ch. (A) **140**, 81. 1929. Diesem widersprechen auch die Röntgenbilder der Kohlen mit Umkehrungsreihen hydrophober und quasi-hydrophiler Modifikationen, welche von uns erhalten worden sind (B. ILIIN und J. SIMANOW, Z. Physik **66**, 613. 1930) und keine Spuren von Graphitierung aufweisen und nach deren Röntgenstruktur identisch sind. Daraus folgt ebenfalls, dass es auch solche Sorten von quasi-hydrophilen (wenig-aktiven) Kohlen gibt, welche Reihenumkehrungen ergeben, ohne kristallinische Struktur zu haben. Auch bei anderen Forschern ist die Aktivitätsveränderung nicht immer mit dem Erscheinen der Graphitlinien in den Röntgenbildern verbunden. Selbstverständlich wird dadurch die Existenz von graphitierten Kohlen nicht ausgeschlossen, worauf einige Forschungen hinweisen (siehe RUFF und MAUTNER, Kollch. Beih. **26**, 321. 1928. K. HOFMANN und U. HOFMANN, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 2434. 1926).

[2]) Das spez. Gewicht der Kohle ist gering, sie wird flotiert. Siehe z. B. M. RABINOWITSCH und N. FORTUNATOFF (Z. angew. Ch. **41**, 1222. 1928), wo wir sehen können, wie schwer die Luft aus hochporösen Pulvern zu entfernen ist, dass zum Einführen von Wasser in die Poren eine vorläufige sehr lange dauernde Evakuierung der Luft erfordert wird und das Einführen des Wasserdampfes an Stelle derselben $^1/_2$ Stunde dauert (sogar zum Entfernen der letzten Luftspuren aus gewöhnlichen Kapillaren werden einige Stunden gebraucht). RABINOWITSCH und FORTUNATOFF geben für die Fichtenkohle ein relatives Volumen der Mikroporen von 35·4% und für die aktivierte Kohle 85·8% (bedeutend mehr). Auf die Benetzungswärme wirkt das Austrocknen der Kohle ein (siehe PATRIK und GRIMM, J. Am. chem. Soc. **43**, 2144. 1921. LANDT, Z. Ver. dtsch. Zuckerind. **79**, 44. 1929).

[3]) Auf den Parallelismus zwischen Grenzfläche—Kohle und Grenzfläche—Luft verweist KOLTHOFF (Rec. Trav. chim. **46**, 549. 1927).

da auf der Grenze Lösung—Luft die Heptylsäure, die sich ihrer DK also auch verallgemeinerten Moments nach vom Wasser stärker unterscheidet als die Propionsäure, stärker adsorbiert wird, und es ist:

$$A_P < A_H.$$

Für wenig-aktive Kohle (S ist klein, R der Poren auch) macht die Ultraporenoberfläche den Hauptteil der Gesamtoberfläche aus. Es ist $S_P \gg S_H$, aber $\mathfrak{a}_P < \mathfrak{a}_P$ wie zuvor, da die Adsorption an der Grenze Lösung—Luft geschieht. Da $A = \mathfrak{a} S$ ist, so ist $A_P > A_H$, d. h. wir haben eine Adsorptionsreihenumkehrung (Umkehrung der Adsorptionsregel von TRAUBE).

Dasselbe Resultat wird erhalten, wenn man annimmt, dass hydrophobe und quasi-hydrophile Kohle beide eine echt-hydrophobe (vom Wasser nicht benetzte) Oberfläche haben. Dann ist für beide Kohlen $\mathfrak{a}_P < \mathfrak{a}_H$ und erhalten wir für hydrophobe Kohle $A_P < A_H$ (Adsorptionsreihe nach TRAUBE) und für die hydrophile Kohle $A_P > A_H$ (Adsorptionsreihe gegen TRAUBE).

Man könnte annehmen, dass bei all den anderen hochporösen Pulvern (ausser der Kohle, Silicagel, Infusorienerde usw.) wir mit analogen Erscheinungen der Ultraporosität und Gasadsorption zu tun haben.

Alles dies verlangt eine gewisse Vorsicht bei Anwendung bestimmter theoretischer Schemen bei solchen Erscheinungen wie Pulverbenetzung, Suspensionsstabilisation usw.

Zusammenfassung.

1. Das Molekül, das an der Trennungsgrenze verschiedener Phasen adsorbiert wird, verfügt über ein elektrisches Moment. Wenn das oberflächliche Molekül des festen Pulvers über ein grösseres Moment (τ_f) als das Moment des Lösungsmittelmoleküls (τ_z) verfügt, so ist das Pulver lyophil und der aufgelöste Stoff mit dem Moment $\tau_s < \tau_z$ (Lösungsmittel—polare Flüssigkeit) wird nicht adsorbiert.

Für $\tau_f < \tau_z$ (das Pulver ist lyophob) haben wir die Adsorption des gelösten Stoffes bei der Bedingung $\tau_s < \tau_z$.

Für das unpolare Lösungsmittel haben wir augenscheinlich eine Umkehrung dieser Effekte vor uns.

2. Was die Adsorption durch poröse Körper anbetrifft, so kann die obenerwähnte einfache Theorie der Konkurrenz elektrischer Momente der zu adsorbierenden Moleküle in reinem Sinne nicht angewandt werden.

Unter den Kohlen unterscheiden wir mehrere Arten:

a) Kohlen mit polarer Oberfläche (reiner *C*), z. B. graphitierte (Ruff, Hofmann).

b) Kruyts und Schilows Kohlen (positive und negative Kohlen, insbesondere mit *CO* an der Oberfläche).

c) Kohlen amorpher Struktur (vielleicht aus ausserordentlich fein zerstäubtem Graphit nach Debye und Scherrer). Es gibt zwei Typen dieser Kohlenart:

α) Hoch-aktive und hydrophobe Kohlen mit grosser spezifischer Adsorptionsoberfläche, die durch feine und mehrzellige Architektur der Mikrokapillaren bedingt ist; in letzteren geben die Ultraporen eine verhältnismässig kleine Oberfläche im Vergleich mit der gesamten spezifischen Oberfläche.

Diese Kohlen geben Adsorptionsreihen aus wässerigen Lösungen nach Traube.

β) Inaktive quasi-hydrophile Kohlen mit geringer spezifischer Adsorptionsoberfläche; die feine Architektur der Mikrokapillaren ist zerstört und ist demzufolge die relative Rolle der Ultraporen (feiner, unregelmässiger Spalten mit einem kleineren Querschnitt als bei den Mikrokapillaren) erwachsen. Die Ultraporen geben eine Oberfläche, die der gesamten spezifischen Oberfläche fast gleich ist; diese Kohlen geben Adsorptionsreihen gegen Traube.

3. Die Umkehrung der Adsorptionsreihen aus wässerigen Lösungen kann nicht allein durch die Hypothese des Übergehens der hydrophoben Kohlenoberfläche in hydrophile erklärt werden (insbesondere durch Graphitierung, wobei die Kohlen von Dubinin, die eine Umkehrung geben, nach den von uns erhaltenen Daten eine gleiche röntgenoskopische Struktur haben).

4. Scheinbar spielen bei der Adsorption aus Lösungen durch poröse Stoffe diejenigen Ultraporen eine grosse Rolle, welche keine Stoffe mit einem grossen molekularen Volumen durchlassen. Zur Erklärung der Umkehrung der Adsorptionsreihen sind zwei Möglichkeiten vorhanden: Entweder haben die hydrophobe Kohle *α* und hydrophile *β* eine echt hydrophobe Adsorptionsoberfläche, oder es geschieht die Adsorption in den Poren an der Grenze Lösung—Luft.

Moskau, Wiss. Forsch.-Institut f. Physik d. I. Moskauer Universität und Laborat. f. Physik u. physikal. Chemie d. Instituts f. Baumaterialien d. U.S.S.R.

Die interferometrische Bestimmung der Brechungsindices verdünnter Lösungen[1].

Von

A. E. Brodsky und J. M. Scherschewer.

(Eingegangen am 2. 5. 31.)

Es werden die Refraktionen wässeriger Lösungen von KCl und KNO_3 interferometrisch bestimmt.

Die Arbeiten von FAJANS und seinen Mitarbeitern haben die grosse Bedeutung der refraktometrischen Untersuchung von Elektrolytlösungen für die Erforschung der Polarisierbarkeit der Ionen gezeigt. FAJANS[2]) versuchte besonders die Frage der vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte auf diesem Wege zu entscheiden. Gerade hier aber versagt seine übrigens ausgezeichnete Methodik, welche für die Messungen das Refraktometer benutzt. Es ist nämlich wichtig für diese und analoge Zwecke das Gebiet nicht allzu konzentrierter Lösungen, wo die DEBYEsche Theorie noch ohne zusätzliche Annahmen, aber mit einer Korrektion für die Ionenradien gilt, zu untersuchen. Bei einer Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-5}$ für die Brechungsindices (mit einer Verbesserung des PULFRICHschen Refraktometers) führt diese Methode zu Fehlern der Ionenrefraktion von der Grössenordnung von $\frac{0{\cdot}02}{c}$ cm³[3]), welche schon bei $c = 1{\cdot}0$ fast vollständig den Konzentrationsgang der Refraktion überdecken, wie es FAJANS[4]) selbst betont.

Die Untersuchung verdünnter Lösungen fordert also genauere Methoden sowohl für die Brechnungsindices wie für die Dichten. Letztere Aufgabe scheint wohl die schwierigste zu sein und wird in weiteren Untersuchungen, welche von uns schon vorgenommen wurden, behandelt.

Die Genauigkeit der Bestimmung der Brechungsindices wird stark erhöht durch die Anwendung des Interferometers statt des Refrakto-

---

[1]) Im Seminar des Ukrainischen Instituts für physikalische Chemie im Oktober 1930 vorgetragen. [2]) K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34, 3. 1928. [3]) H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) 1, 427. 1928. Siehe auch W. GEFFCKEN und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (B) 1, 456. 1928. [4]) K. FAJANS und H. KOHNER, Z. physikal. Ch. (A) 147, 264. 1930.

meters. Diese Methode bietet keine wesentlichen Vorteile bei konzentrierten Lösungen, wohl aber bei grösseren Verdünnungen (siehe weiter unten).

Das Interferometer wurde schon von HALLWACHS[1]) für die Messung der Brechungsindices verdünnter Lösungen benutzt. Mit einem Instrument nach JAMIN konnte er eine relative Genauigkeit von etwa 0·1 Streifen erreichen. Alle Messungen wurden bei Natriumlicht gemacht. Neuerdings hat BORTOLOTTI[2]) eine interferometrische Anordnung zu demselben Zweck benutzt, seine Genauigkeit reicht aber nicht weit genug (bis auf einen ganzen Streifen) und führt übrigens nur zu den mittleren Brechungsindices zwischen zwei entfernten Wellenlängen.

Die Arbeitsmethode.

Wir haben ein Flüssigkeitsinterferometer von Zeiss (System HABER-LÖWE) benutzt. Obwohl diese Konstruktion nicht ganz für unsere Zwecke passt und die Genauigkeit der interferometrischen Methode nicht völlig auszunutzen erlaubt, ist sie doch gut brauchbar. Ein spezielles Interferometer zu bauen erlaubten unsere Mittel nicht.

Zwecks monochromatischer Beleuchtung wurde das Glühlämpchen durch ein Spiegelchen ersetzt. Als Lichtquelle benutzten wir eine Bogenlampe mit einem Monochromator (das Linienspektrum erwies sich nicht als ausreichend lichtstark). Der Monochromator war genau justiert und kalibriert. Der engste Austrittsspalt, mit welchem man noch auskommen konnte, schnitt von dem kontinuierlichen Bogenspektrum ein Gebiet von etwa 90 Å bei der C-Linie und etwa 20 Å bei der F-Linie aus. Die Genauigkeit der Trommeleinstellung betrug etwa 8 bzw. 2 Å. In diesen Grenzen erwies sich der Spalt als symmetrisch. Alle Streifen des Messbereichs des Interferometers (200 bis 300) waren deutlich sichtbar und messbar. Doch könnte ein Linienspektrum die Genauigkeit bedeutend erhöhen. Alle Messungen wurden mit drei Monochromatoreinstellungen, entsprechend der C-, D- und F-Linie, in der Mitte des Spalts gemacht.

Die Länge der Küvetten bringt den bedeutendsten systematischen Fehler mit sich. Die Ausmessungen mit einem Komparator ergaben nicht eine gleichmässige Länge in verschiedenen Querschnitten, obwohl die beiden Hälften der Doppelküvetten optisch fast ganz sym-

[1]) W. HALLWACHS, Wied. Ann. 47, 381. 1892. 53, 1. 1894. Gött. Nachr. Nr. 9. 1892. Siehe auch SIERTSEMA, Diss., Groningen 1890 (letztere Arbeit war uns nicht zugänglich). [2]) C. BORTOLOTTI, N. Cim. 7, 148. 1930.

metrisch waren. Wir haben das Verhältnis der Längen von je zwei Küvetten auf optischem Wege mit dem Interferometer selbst ermittelt, indem eine und dieselbe Lösung in beiden Küvetten gemessen wurde. Das so ermittelte Verhältnis schaltet den vermutlichen Unterschied zwischen geometrischer und optischer Länge aus. Um den systematischen Fehler konstant zu halten, wurden alle Messungen mit denselben drei Glasdoppelküvetten (von Zeiss) gemacht (5·6, 19·9 und 39·9 mm). Für ihre Längenverhältnisse ergab sich als Mittel mehrerer Messungsserien:

$$\frac{L_1}{L_2} = 1{\cdot}991 \quad \text{und} \quad \frac{L_2}{L_3} = 3{\cdot}514.$$

Immer wurde die rechte Küvette mit Wasser und die linke mit der betreffenden Lösung gefüllt. Alle Lösungen wurden in je zwei Doppelküvetten gemessen. Aus der wohlbekannten Relation:

$$\Delta = \frac{m\lambda}{2L} \tag{1}$$

ergibt sich für das Mittel beider Messungen das Gewicht der Messungen proportional den Küvettenlängen angenommen:

$$m = \frac{m_1 L_1 + m_2 L_2}{L_1 + L_2}$$

oder mit (1):

$$\Delta = \frac{(m_1 + m_2)\lambda}{2(L_1 + L_2)}, \tag{2}$$

wo $\Delta = n - n_0$ die Differenz der Brechungsindices der Lösung und des Wassers, m die Streifenzahl, λ die Wellenlänge und L die Küvettenlänge bedeutet. Wird konventionell $L_2 = 1{\cdot}999$ cm (Komparatormessungen), gesetzt so ergibt sich $L_1 + L_2 = 5{\cdot}9790$ cm und $L_3 + L_2 = 2{\cdot}5679$ cm[1]). Beide Werte bringen in das Endresultat einen konstanten systematischen Fehler.

Die Lösungen wurden nach Gewicht in Quarz- oder Pyrexgefässen hergestellt. Die Ausgangsstoffe — Kaliumchlorid und Kaliumnitrat von Kahlbaum mit Garantieschein — waren bis zum konstanten Gewicht getrocknet und erwiesen sich als völlig frei von Beimischungen. Das destillierte Laboratoriumswasser war frisch gekocht und ergab keine messbare Differenz des Brechungsindex mit dem zweimal im Quarzgefäss wiederdestillierten Wasser.

---

[1]) Bei den Messungen mit $^1/_{50}$ norm. KCl wurde eine andere kleine Küvette benutzt, für welche $L_2 : L_3 = 3{\cdot}638$ und $L_2 + L_3 = 2{\cdot}5477$.

Wir haben darauf verzichtet, die Kompensatorteilung für die Auswertung der Streifenzahl zu benutzen, da diese Methode, der Ungleichmässigkeit der Kompensatorschraube wegen, keine grosse Genauigkeit bot. Die Teilung diente nur dazu, den Verschiebungsrest gegenüber den letzten ganzen Streifen zu messen. Der Gang der Messungen war folgender.

Erstens wurde die Nullstellung (beide Küvettenhälften mit Wasser gefüllt) bestimmt. Diese Bestimmung wurde jeden Tag ein- oder zweimal mit allen drei Küvetten und drei Wellenlängen vorgenommen. Die Nullpunktsstellung war sehr stabil, selbst bei nicht unbedeutenden Temperaturschwankungen. Während einiger Monate schwankte sie zwischen 251 und 253 (etwa 0·01 bis 0·02 Streifen). Nachdem die linke Küvettenhälfte mit der Lösung gefüllt war (nach mehrmaligem sorgfältigem Ausspülen), wurde der Gangunterschied kompensiert, bis das untere bewegliche Streifensystem mit dem oberen fixen in derselben Interferenzordnung zusammenfiel. Dieses Zusammenfallen, bei weissem Licht leicht durch die farbigen Streifen erkennbar, musste bei der monochromatischen Beleuchtung durch ein spezielles Verfahren bestimmt werden. Folgender Kunstgriff erwies sich als bequem und sicher. Bei der Änderung der Wellenlänge verschieben sich alle Streifen symmetrisch zu dem Nullstreifen. Im kompensierten Zustand bleiben dabei die oberen Streifen alle in einer vertikalen Linie mit den unteren. Eine Verschiebung des Gangunterschieds um eine Ordnung lässt sich durch die Verschiebung der unteren Streifen relativ den entsprechenden oberen bei der Drehung der Monochromatortrommel deutlich erkennen. Bei konzentrierteren Lösungen bewirkt der Unterschied der Dispersionen vom Kompensatorglas und der Lösung eine kleine Verschiebung auch im kompensierten Zustand. In diesen Fällen muss man die Wellenlänge nur wenig ändern und die Randstreifen des Gesichtsfeldes beobachten. Dieses Verfahren macht eine Zwischenbeleuchtung mit weissem Licht und die damit verbundene recht umständliche Korrektion[1]) überflüssig.

Nach der Kompensation des Gangunterschieds dreht man die Kompensatorschraube langsam zurück und zählt die durch die Mitte des Gesichtsfeldes durchgehenden Streifen. Um Zählungsfehler zu vermeiden, wurde die Ablesung für je zehn Streifen notiert. Ein Fehler von einem Streifen liess sich deutlich aus der Differenz zweier solcher Ablesungen erkennen. Die Lage des letzten ganzen Streifens wurde genau abgelesen, ebenso wie die Lage von fünf Streifen nach rechts und fünf nach links. Letztere beide Ablesungen ergaben den Wert eines Streifens in der Umgebung des letzten ganzen Streifens. Dieses und die Werte des letzten Streifens und der Nullage ermöglichen den Bruchteil eines Streifens über die ganze Zahl derselben zu errechnen. Alle Ablesungen wurden fünf- und meistens zehnmal wiederholt. So lässt sich die Streifenzahl bis auf 0·02 bis 0·03 Streifen genau ermitteln (siehe weiter unten).

Um die Dispersion zu bestimmen, wurde jede Messung, wie gesagt, bei drei Wellenlängen gemacht.

---

[1]) Siehe z. B. W. Hallwachs, loc. cit. 1892. R. Gans und M. Bose, Z. Instr. **36**, 137. 1916.

Das Bad des Interferometers erlaubte nicht, die Temperatur genau zu halten. Es wurden immer zwei Messungsreihen gegen 20° und 25° gemacht, indem die Temperatur des Bades bis auf $^1/_{50}$° nach einem korrigierten $^1/_{10}$°-Thermometer notiert wurde. Aus dem so ermittelten Temperaturkoeffizienten der Streifenzahl ergaben sich nach kleinen Korrektionen die Werte für 20° und 25°. Das Bad wurde mit einer kleinen Platinspirale elektrisch geheizt.

Beispielsweise bringen wir ausführlich eine Messungsreihe, welche den Genauigkeitsgrad auszuwerten erlaubt ($^1/_{50}$ norm. *KCl*, grosse Küvette, *D*-Linie, $t = 20{\cdot}45°$, korr. $= 20{\cdot}40°$).

Null: 251, 251, 252, 252, 252, 252, 251, 253, 252, 253. Mittel: 251·8.
(Andere Serien ergaben im Mittel: 252·0 und 250·8.)

Streifenzahl:

Zahl der Streifen	0	10	20	30
Ablesung	4620	3113	1640	199
Wert eines Streifens	(1507)	(1473)	(1441)	

30. Streifen: 199, 199, 202, 203, 201, 202, 203, 201, 202, 200. Mittel: 201·2.
25. „ : 932, 930, 931. „ : 931·0.
35. „ : — 482, — 482, — 480. Mittel: — 481·3.

$$m = 30 - \frac{251{\cdot}8 - 201{\cdot}2}{0{\cdot}1\,(931{\cdot}0 + 1000 - 481{\cdot}3)} = 29{\cdot}651.$$

Die Genauigkeit der Methode.

Die Beurteilung der Fehler der Interferenzmethode sei wegen ihrer entscheidenden Bedeutung etwas ausführlicher diskutiert.

Für den maximalen Fehler[1]) der Differenz der Brechungsindices $\Delta = n - n_0$ der Lösung und des Wassers ergibt sich nach (1):

$$\delta\Delta = \Delta\left(\frac{\delta m}{m} + \frac{\delta\lambda}{\lambda} + \frac{\delta L}{L}\right) + \frac{\partial\Delta}{\partial T}\delta T + \frac{\partial\Delta}{\partial c}\delta c. \tag{3}$$

wo die letzten beiden Glieder den Fehlern der Temperatur- und Konzentrationsänderung entsprechen. Für den Brechungsindex der Lösung selbst gilt offenbar:

$$\delta n = \delta n_0 + \delta\Delta.$$

Wenn z_0 die Nullablesung, z die Ablesung für den letzten ganzen Streifen vor z_0 (oder den ersten ganzen nach z_0), z_1 und z_2 die Ablesungen für a Streifen nach oben bzw. a nach unten, m_0 die ganze Streifenzahl und Δm den Bruchteil eines Streifens bedeuten, ferner x den Wert eines Streifens bei z, so ist:

$$\Delta m = \frac{z - z_0}{x} \quad \text{und} \quad x = \frac{z_1 - z_2}{2a}.$$

Wir nehmen an, dass die Ablesungsfehler dieselben sind: $\delta z = \delta z_0 = \delta z_1 = \delta z_2$, und dass m_0 fehlerfrei gezählt ist. Da in maximo $x = 2\,(z - z_0)$ ist, so wird:

$$\delta(\Delta m) = \frac{2\,\delta z}{x} + \frac{z - z_0}{x^2}\delta x = \frac{\delta z}{x}\left(2 + \frac{1}{2a}\right)$$

und bei nicht zu kleinem a:

$$\delta(\Delta m) = \frac{2\,\delta z}{x}.$$

---

[1]) Von diesem wird stets weiter unten gesprochen.

In unseren Messungen ist das Mittel von je zehn Ablesungen mit einem Fehler von nicht grösser als ± 2 behaftet. Bei $x =$ etwa 150 bekommt man abgerundet:

$$\delta m = 0{\cdot}03.$$

Die Trommel des Monochromators kann bis auf 0·01 bis 0·02 genau eingestellt werden. Die zweite Grenze bewirkt einen Fehler von 5 Å für die D-Linie (7 Å für C- und 2 Å für F-Linie). Derselbe Fehler kann mit der Kalibrierung des Monochromators entstehen. Indem wir den optischen Schwerpunkt des von dem Austrittsspalt ausgeschnittenen Gebiets gleich der Wellenlänge in der Mitte des Spaltes annehmen (was bei einem engen Spalt berechtigt ist), bekommen wir für den zufälligen Fehler in der Wellenlänge:

$$\delta\lambda = 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \quad (D\text{-Linie})$$

und etwa dieselbe Grösse für den systematischen Fehler[1]).

Der grösste systematische Fehler wird durch die Küvettenlänge verursacht. Indem wir das Verhältnis zweier Küvetten durch Interferenzmessungen mit derselben Lösung ausführen, bekommen wir nach (1) für dieses Verhältnis:

$$\varkappa = \frac{L_1}{L_2} = \frac{m_1}{m_2},$$

was, bei Berücksichtigung der Änderung von m mit der Temperatur, falls diese bei den Messungen in den beiden Küvetten nicht genau dieselbe ist,

$$\delta\varkappa = \varkappa(\varkappa + 1)\left[\frac{\delta m}{m_1} + \frac{1}{m_1}\frac{\partial m}{\partial T}\,\delta T\right]$$

ergibt. Dabei wird die Änderung der Länge der Küvette selbst nicht berücksichtigt, da sie sehr klein ist $\left(\frac{\partial L}{\partial T} = 8 \cdot 10^{-6} L\right)$. Wenn noch in den beiden Messungen die Lösung sich verändert hat (Verdunsten usw.), so tritt ein Glied $\varkappa\left(\frac{\Delta_2}{\Delta_1} - 1\right)$ hinzu. Nehmen wir an: $\frac{\Delta_2}{\Delta_1} = \frac{c_2}{c_1}$ (siehe weiter unten) und $k + 1 = \varkappa$, so bekommen wir schliesslich:

$$\delta\varkappa = \varkappa\left[\left(\frac{c_2}{c_1} - 1\right) + \varkappa\frac{\delta m}{m_1} + \varkappa\frac{1}{m}\frac{\partial m}{\partial T}\,\delta T\right].$$

Für δT ist der Fehler jedenfalls nicht grösser als 0·1° und für δc nicht grösser als 0·02%, also schliesslich:

$$\frac{\delta\varkappa}{\varkappa} = 0{\cdot}0002 + \frac{0{\cdot}03}{m_1}\varkappa + \frac{1 \cdot 10^{-7}}{\Delta}\varkappa \text{ [2])}.$$

K wird also um so genauer bestimmt, je grösser die Konzentration und kleiner k selbst ist. Im ungünstigsten Falle bei unseren Messungen ($k = 4$) und bei $m = 200$ (mehr erlaubt der Messbereich des Kompensators nicht), wird

$$\Delta = \frac{200 \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{2L} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$$

---

[1]) Diese Zahlen beziehen sich auf das gelbe Licht. Bei rotem Licht ist $x =$ etwa 162, die Streifen aber nicht so scharf und δz grösser, bei blauem Licht ist $x =$ etwa 112, die Ablesung aber schärfer. Der Fehler in der Streifenzahl ist also bei verschiedenen Wellenlängen ziemlich konstant. [2]) Die Messungen ergeben in grober Annäherung: $\frac{\partial m}{\partial T} = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{\Delta}\,m$.

bei $L = 4$ cm, was abgerundet:

$$\frac{\delta x}{x} = 0{\cdot}002 \quad \text{und} \quad \delta x = 0{\cdot}02$$

ergibt. Im günstigsten Falle (beide grössere Küvetten) wird entsprechend 0·001 und 0·002. Die besonders sorgfältigen Messungen mit KCl ergaben mit $c = 0{\cdot}02$ bei zwei Temperaturen und drei Wellenlängen: $\frac{L_1}{L_2} = 1{\cdot}990$, 1·989, 1·989, 1·989, (2·002), 1·989, also erheblich genauere Ergebnisse als die eben berechneten ($m =$ etwa 30, $\Delta =$ etwa $2 \cdot 10^{-4}$, δx berechnet sich zu 0·003). In den übrigen Fällen waren die Schwankungen von k immer bedeutend kleiner als die berechneten δx (siehe Tabelle 2).

Für den Fehler in der Küvettenlänge bekommt man:

$$\delta L_1 = \delta(x L_2) = L_1\left(\frac{\delta x}{x} + \frac{\delta L_2}{L_2}\right).$$

Indem $L_2 = 2$ cm (aus Komparatormessungen) bis auf 0·01 mm genau angenommen wird, was in allen Messungen denselben systematischen Fehler mit sich bringt, ergibt sich:

$$\frac{\delta L}{L} = 0{\cdot}0005 + \frac{\delta x}{x}.$$

Bei der erwähnten Berechnungsart laut der Beziehung (2) mit den mittleren m aus in zwei Küvettenpaaren gemessenen Werten, verkleinert sich der Fehler im Verhältnis k, also kann für den systematischen Fehler, welchen die Küvettenlänge mit sich bringt, endgültig

$$\underline{\frac{\delta L}{L} = 0{\cdot}003}$$

gesetzt werden.

Tragen wir die berechneten Fehler in (3) ein, so finden wir für den zufälligen Fehler von Δ:

$$\delta_1 \Delta = \Delta\left(\frac{0{\cdot}03}{m} + \frac{1 \cdot 10^{-7}}{6 \cdot 10^{-5}}\right) + \frac{\partial \Delta}{\partial T} 0{\cdot}1 + \frac{\partial \Delta}{\partial c} \delta_1 c$$

und für den systematischen:

$$\delta_2 \Delta = \Delta\left(0{\cdot}003 + \frac{1 \cdot 10^{-7}}{6 \cdot 10^{-5}}\right) + \frac{\partial \Delta}{\partial c} \delta_2 c,$$

indem, wie gesagt, $\delta m = 0{\cdot}03$ und $\delta T = 0{\cdot}1°$ gesetzt wird. Um die Zahlenwerte dieser Fehler zu beurteilen, kann grob $\frac{\partial \Delta}{\partial c} = 1 \cdot 10^{-2}$, $\Delta = 1 \cdot 10^{-2} c$ und $\frac{\partial \Delta}{\partial T} = 1 \cdot 10^{-5} \sqrt{c}$ gesetzt werden. Die zufälligen Konzentrationsfehler überschreiten nicht $\delta_1 c = 0{\cdot}0002\, c$ und die systematischen (Beimischungen zu den Elektrolyten usw.) überschreiten nicht $\delta_2 c = 0{\cdot}001\, c$. Mit

$$\frac{\Delta}{m} = \frac{\lambda}{2L} = \frac{6 \cdot 10^{-5}}{2L}$$

[nach (1)] bekommt man für die D-Linie:

$$\delta_1 \Delta = \frac{1 \cdot 10^{-6}}{L} + 2 \cdot 10^{-5} c + 1 \cdot 10^{-6} \sqrt{c},$$

$$\delta_2 \Delta = 5 \cdot 10^{-5} c.$$

Die Grösse der zufälligen Fehler wird also im wesentlichen durch die Küvettenlänge bestimmt. Leider wird diese Länge durch den Kompensationsbereich begrenzt, was ein wesentlicher Nachteil des von uns benutzten Interferometers ist.

In der Tabelle 1 sind die zufälligen Fehler $\delta_1 \Delta$ und die systematischen $\delta_2 \Delta$ sowie ihre Summe $\delta \Delta$ eingetragen. Als Küvettenlängen wurden für $c = 0{\cdot}1$ bis $0{\cdot}001$ die Mittel der tatsächlich benutzten, für c von $0{\cdot}001$ bis $0{\cdot}0001$ die grösste Küvette des Flüssigkeitsinterferometers (8 cm) und für $c = 1{\cdot}1$ mm in Rechnung genommen. Ausserdem werden die Fehler für grössere Verdünnungen mit einer 50-cm-Küvette gemessen (im Gasinterferometer), berechnet und ein Vergleich unserer $\delta_1 \Delta$ und $\frac{\delta_1 \Delta}{\Delta}$ mit denen von Fajans und Mitarbeitern angestellt. Diese Zusammenstellung zeigt die grossen Vorteile, welche unsere Methodik bei verdünnten Lösungen gegenüber der refraktometrischen bietet. Durch ein besser geeignetes Interferometer könnte die Messgenauigkeit noch bedeutend gesteigert werden.

Tabelle 1.

c	L cm	$\delta_1 \Delta$	$\delta_2 \Delta$	$\delta \Delta$	$\frac{\delta_1 \Delta}{\Delta} \cdot 100$	$\delta_1 \Delta$ refrakto-metrisch	$\frac{\delta_1 \Delta}{\Delta} \cdot 100$ refraktometrisch
1	0·1	$3 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	0·3	$2 \cdot 10^{-5}$	0·3
0·1	1	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0·3	$2 \cdot 10^{-5}$	3
0·01	3	$6 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	0·6	$2 \cdot 10^{-5}$	30
0·001	3	$4 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$	4	$2 \cdot 10^{-5}$	usw.
0·0001	8	$2 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-7}$	20	$2 \cdot 10^{-5}$	
0·001	50	$7 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$	0·7	$2 \cdot 10^{-5}$	
0·0001	50	$3 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-8}$	3	$2 \cdot 10^{-5}$	

Die Fehler für die Temperaturkoeffizienten von Δ berechnen sich aus:

$$\delta \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) = \frac{2 \delta \Delta}{T_2 - T_1} + \frac{\partial \Delta}{\partial T} \frac{\delta T}{T_2 - T_1}.$$

Bei $T_2 - T_1 = 5°$ und $\delta T = 0{\cdot}1°$ wird der oben gegebene Wert von $\frac{\partial \Delta}{\partial T}$ eingetragen:

$$\delta \left(\frac{\partial \Delta}{\partial T} \right) = 0{\cdot}4\, \delta \Delta + 2 \cdot 10^{-7} \sqrt{c},$$

was also einen Fehler in $\frac{\partial \Delta}{\partial T}$ von $2 \cdot 10^{-6}$ und $3 \cdot 10^{-7}$ für $c = 0{\cdot}1$ bzw. $0{\cdot}01$ bis $0{\cdot}001$ bewirkt.

Für $\frac{\partial \Delta}{\partial c}$ kann man den Fehler berechnen, indem man vereinfacht $\frac{\partial \Delta}{\partial c} = \frac{\Delta}{c}$ setzt (fast genau dem Gang von Δ mit c entsprechend), was zu:

$$\delta \left(\frac{\partial \Delta}{\partial c} \right) = \frac{\delta \Delta}{c} + \frac{\Delta}{c} \frac{\delta c}{c}$$

führt. Mit den obenerwähnten $\delta_1 c$, $\delta_2 c$ und $\frac{\partial \Delta}{\partial c} = \frac{\Delta}{c}$ ergibt sich für den zufälligen und den systematischen Fehler:

$$\delta_1 \left(\frac{\Delta}{c} \right) = \frac{\delta_1 \Delta}{c} + 2 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad \delta_2 \left(\frac{\Delta}{c} \right) = \frac{\delta_2 \Delta}{c} + 1 \cdot 10^{-5}$$

also laut Tabelle 1:

$c = 0{\cdot}1$	$0{\cdot}02$	$0{\cdot}004$
$\delta_1\left(\frac{\Delta}{c}\right) = 3\cdot 10^{-5}$	$4\cdot 10^{-5}$	$10\cdot 10^{-5}$
$\delta_2\left(\frac{\Delta}{c}\right) = 6\cdot 10^{-5}$	$4\cdot 10^{-5}$	$2\cdot 10^{-5}$

Die Fehler in der Dispersion und ihrer Temperaturänderung sind einfach doppelt so gross wie die entsprechenden Fehler von Δ zu setzen.

Der Übergang von Δ zu dem Brechungsindex n selbst verursacht einen bedeutenden systematischen Fehler, welcher von n_0 (Brechungsindex des Wassers) herrührt. Die Zusammenstellung der zuverlässigsten Literaturangaben zeigt, dass dieser Fehler von der Grössenordnung 10^{-5} für Natriumlicht und 10^{-4} für andere Lichtquellen ist. Deshalb werden weiter unten die Differenzen Δ diskutiert und für n wird nur am Ende eine konventionelle Zusammenstellung (Tabelle 6) gegeben.

Die Messungsergebnisse bestätigen die Richtigkeit der Fehlerberechnung, indem die wirklichen Abweichungen meistens bedeutend kleiner als die berechneten Fehler sind.

Die Ergebnisse der Messungen.

Wir haben bis jetzt nur fünf Lösungen von KCl und KNO_3 bei zwei Temperaturen und drei Wellenlängen untersucht. Die eigentlichen Interferometermessungen und die daraus folgenden Streifenzahlen sind in der Tabelle 2 zusammengestellt, deren Inhalt ohne weiteres verständlich ist. Die letzten zwei Spalten enthalten die auf genau 20° und 25° umgerechneten Streifenzahlen, deren Fehler nicht grösser als 0·03 ist. Diese Werte wurden benutzt, um nach (2) mit den oben angegebenen Küvettenlängen die Δ zu berechnen, welche neben den Dispersionen von Δ und den bezüglichen Temperaturkoeffizienten in der Tabelle 3 zusammengestellt sind.

Die Genauigkeit dieser Angaben wird durch die oben gegebene Fehleruntersuchung bestimmt.

Die Δ ändern sich mit der Konzentration in dem untersuchten Bereich fast genau linear, eine gesetzmässige Abweichung von dieser Linearität ist aber deutlich bemerkbar. Nur für KNO_3 von 0·02 bei 25° ist die Abweichung von umgekehrter Richtung, was auf eine kleinere Genauigkeit der Messungen mit KNO_3 gegenüber KCl zurückzuführen ist. (Die zweite Ableitung von Δ nach c ist sehr klein und fast von der Grössenordnung der Fehler. Deshalb sind auch die Zahlen für 0·004 norm. Lösungen für seine Beurteilung nicht anwendbar.) Diese Beziehungen sind leicht aus der Zusammenstellung der Δ-Werte in der Tabelle 4 zu ersehen. Dieser Quotient steigt mit der Verdünnung, also ist die Δ-Kurve gegen den Konzentrationsast schwach konvex.

Tabelle 2. Die Streifenzahlen.

Salz	c Mol in 1000 g H_2O	Küvette	λ	t	Ablesung		Wert eines Streifen	Ganze Streifen-zahl	Streifen-bruchteil	Streifenzahl		
					m—e-Streifen	Null-punkt				bei t	bei 20°	bei 25°
KCl	0·099805	kleine	C	20·25	144·7	139·2	162·2	18	+ 0·034	18·034	18·04	
		„	D	20·25	134·3	139·2	144·7	20	+ 0·001	20·001	20·01	
		„	F	20·35	101·8	139·2	118·8	25	— 0·315	24·685	24·69	
		mittlere	C	20·55	106·8	138·0	161·9	66	— 0·198	65·802	65·84	
		„	D	20·45	189·9	138·0	144·8	73	— 0·153	73·353	73·50	
		„	F	20·65	141·8	138	117·8	89	+ 0·032	89·032	89·06	
		„	F	20·85	129·7	138·0	118·1	89	— 0·070	88·930		
		„	D	24·95	144·6	146·2	143·5	72	— 0·011	71·989	—	72·00
		kleine	D	23·95	130·4	146·2	143·4	20	— 0·111	19·889	—	19·86
		„	D	24·95	126·4	146·2	144·5	20	— 0·133	19·867	—	
	0·019938	mittlere	C	19·95	314·0	251·8	161·3	13	+ 0·385	13·385	13·38	
		„	D	19·85	241·6	251·8	144·7	15	— 0·071	14·929	14·92	
		„	F	20·00	275·3	251·8	118·4	18	+ 0·199	18·199	18·20	
		grosse	C	20·45	188·5	251·8	162·3	27	— 0·390	26·610	26·62	
		„	D	20·40	201·2	251·8	145·0	30	— 0·349	29·651	29·68	
		„	F	20·25	299·2	251·8	119·9	36	+ 0·396	36·396	36·45	
		„	C	24·95	291·8	252·0	161·7	26	+ 0·246	26·754	—	26·24
		„	D	24·85	275·8	252·0	144·7	29	+ 0·303	29·303	—	29·23
		„	F	24·75	350·3	252·0	119·3	35	+ 0·824	35·824	—	35·79
		mittlere	C	25·00	285·0	252·0	161·3	13	+ 0·202	13·202	—	13·21
		„	D	24·85	212·4	252·0	144·7	15	— 0·277	14·723	—	14·72
		„	F	24·50	254·7	252·0	119·5	18	+ 0·022	18·022	—	18·00
KNO_3	0·099969	„	C	21·75	215·3	258·2	161·3	63	— 0·668	62·332	62·66	
		„	D	21·15	150·6	258·2	144·5	70	— 0·297	69·703	69·95	
		„	F	20·55	268·0	258·2	118·7	85	+ 0·081	85·081	85·15	
		kleine	C	20·75	248·2	251·0	161·7	18	— 0·017	17·983	18·05	
		„	[illegible]	20·15	240·9	258·2	145·0	20	— 0·119	19·881		

	„		20·75	297·0	251·0	118·1	24	+ 0·389	24·389		
	mittlere	*C*	25·20	358·2	251·0	159·7	61	+ 0·672	61·672	—	} 61·72
	„	*C*	25·85	349·6	258·2	160·6	61	+ 0·568	61·568	—	
	„	*D*	26·15	217·6	258·2	143·9	69	— 0·283	68·717	—	68·96
	„	*F*	24·35	201·4	251·0	117·4	85	— 0·423	84·577	—	84·48
	kleine	*C*	25·75	174·3	251·0	160·8	18	— 0·476	17·524	—	17·59
	„	*D*	25·45	185·5	258·2	144·0	20	— 0·519	19·481	—	19·55
	„	*F*	26·38	220·6	251·0	118·3	24	— 0·257	23·743	—	23·59
0·019979	mittlere	*C*	19·65	202·8	253·3	159·8	13	— 0·315	12·685	12·65	
	„	*D*	19·75	277·2	253·3	143·3	14	+ 0·167	14·167	} 14·14	
	„	*D*	19·95	272·0	253·3	143·1	14	+ 0·131	14·131		
	„	*F*	19·85	295·2	253·3	118·1	17	+ 0·355	17·355	17·33	
	grosse	*C*	20·30	272·2	253·3	160·7	25	+ 0·118	25·118	25·80	
	„	*D*	20·40	264·8	253·3	144·2	28	+ 0·080	28·080	28·20	
	„	*F*	20·50	196·3	253·3	118·0	35	— 0·483	34·517	34·59	
	„	*C*	24·50	275·0	253·3	161·9	24	+ 0·134	24·134	—	24·02
	„	*D*	24·20	244·3	253·3	143·8	27	— 0·063	27·937	—	26·70
	„	*F*	23·95	231·3	253·3	118·3	34	— 0·188	34·812	—	33·61
	mittlere	*C*	24·35	281·0	253·3	161·5	12	+ 0·185	12·185	—	12·12
	„	*D*	24·90	220·9	253·3	142·5	14	— 0·227	13·773	—	13·77
	„	*F*	24·00	216·5	253·3	118·2	17	— 0·312	16·688	—	16·53
0·003989	grosse	*C*	20·25	205·7	252·9	160·1	5	— 0·295	4·705	4·71	
	„	*D*	20·35	157·2	252·9	143·7	6	— 0·662	5·338	5·36	
	„	*F*	20·55	203·6	252·9	118·6	7	— 0·416	6·584	6·61	
	mittlere	*C*	20·75	299·1	252·9	161·1	2	+ 0·285	2·285	2·29	
	„	*D*	20·85	195·8	252·9	144·2	3	— 0·396	2·604	2·61	
	„	*F*	20·90	286·3	252·9	119·1	3	+ 0·280	3·280	3·29	
	„	*C*	25·20	295·5	252·9	160·8	2	+ 0·265	2·265	—	2·26
	„	*D*	24·95	198·0	252·9	144·1	3	— 0·380	2·620	—	2·62
	„	*F*	24·50	283·4	252·9	117·7	3	+ 0·259	3·259	—	3·26
	grosse	*C*	24·35	179·2	252·9	160·0	5	— 0·460	4·540	—	4·53
	„	*D*	24·65	269·5	252·9	143·3	5	+ 0·116	5·116	—	5·10
	„	*F*	24·40	184·3	252·9	117·7	7	— 0·583	6·417	—	6·39

Tabelle 3.

Die Differenzen der Brechungsindices, der Dispersion und ihre Temperaturkoeffizienten.

Salz	c Mol in 1000 g H_2O	t	Brechungsindexdifferenz			Dispersionsdifferenz	Temperaturkoeffizienten			
			Δ_C	Δ_D	Δ_F	$\Delta_F - \Delta_C$	$\frac{\partial \Delta_C}{\partial T}$	$\frac{\partial \Delta_D}{\partial T}$	$\frac{\partial \Delta_F}{\partial T}$	$\frac{\partial(\Delta_C - \Delta_F)}{\partial T}$
KCl	0·099805	20·0	$1071{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$1071{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1076{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$4{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	—	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$		
		25·0	—	$1062{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	—	—				
	0·019938	20·0	$219{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$219{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$222{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$-0{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$
		25·0	$216{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$216{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$218{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$				
KNO_3	0·099969	20·0	$1031{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$1030{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$1037{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$6{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$+0{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$
		25·0	$1013{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$1015{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$1023{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$	$9{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$				
	0·019979	20·0	$207{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$208{\cdot}7 \cdot 10^{-6}$	$211{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	$+0{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$
		25·0	$198{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$199{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$203{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$5{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$				
	0·003989	20·0	$38{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$	$39{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$40{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$+0{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$
		25·0	$37{\cdot}3 \cdot 10^{-6}$	$38{\cdot}1 \cdot 10^{-6}$	$39{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$				

Tabelle 4.

Die Änderung der Brechungsindicesdifferenzen und der Dispersionsdifferenzen mit der Konzentration.

Salz	c Mol in 1000 g H_2O	t	$\frac{\Delta_C}{c}$	$\frac{\Delta_D}{c}$	$\frac{\Delta_F}{c}$	$\frac{\Delta_F - \Delta_C}{c}$	Berechneter maximaler zufälliger Fehler $\delta_1\left(\frac{\Delta}{c}\right)$
KCl	0·099805	20·0	$0{\cdot}0107_2$	$0{\cdot}0107_2$	$0{\cdot}0107_7$	$0{\cdot}0000_5$	$\pm 0{\cdot}0000_3$
		25·0	—	$0{\cdot}0106_3$	—	—	
	0·019938	20·0	$0{\cdot}0110_1$	$0{\cdot}0109_9$	$0{\cdot}0111_6$	0·0002	$\pm 0{\cdot}0000_4$
		25·0	$0{\cdot}0108_6$	$0{\cdot}0107_8$	$0{\cdot}0109_7$	0·0001	
KNO_3	0·099969	20·0	$0{\cdot}0103_1$	$0{\cdot}0103_1$	$0{\cdot}0103_8$	0·00007	$\pm 0{\cdot}0000_3$
		25·0	$0{\cdot}0101_4$	$0{\cdot}0101_6$	$0{\cdot}0102_3$	$0{\cdot}0000_9$	
	0·019979	20·0	$0{\cdot}0103_5$	$0{\cdot}0104_4$	$0{\cdot}0105_6$	0·0002	$\pm 0{\cdot}0000_4$
		25·0	$0{\cdot}0099_2$	$0{\cdot}0099_7$	$0{\cdot}0101_9$	0·0003	
	0·003989	20·0	0·010	0·010	0·010	$0{\cdot}000_5$	$\pm 0{\cdot}001$
		25·0	$0{\cdot}009_4$	0·010	0·010	$0{\cdot}000_5$	

Tabelle 5.

Zusammenstellung mit den Angaben von Geffcken für höhere Konzentrationen.

Salz	c Mol in 1000 g H_2O	Δ_D	$\frac{\Delta_D}{c}$	
KCl	4·4246	$34{\cdot}195 \cdot 10^{-3}$	$773 \cdot 10^{-5}$	Geffcken
	4·4104	$34{\cdot}115 \cdot 10^{-3}$	$774 \cdot 10^{-5}$	
	3·0312	$25{\cdot}105 \cdot 10^{-3}$	$828 \cdot 10^{-5}$	
	2·0273	$19{\cdot}145 \cdot 10^{-3}$	$867 \cdot 10^{-5}$	
	1·4927	$13{\cdot}531 \cdot 10^{-3}$	$907 \cdot 10^{-5}$	
	1·1323	$10{\cdot}350 \cdot 10^{-3}$	$914 \cdot 10^{-5}$	
	0·09981	$1{\cdot}0625 \cdot 10^{-3}$	$1065 \cdot 10^{-5}$	Autoren
	0·01994	$0{\cdot}2169 \cdot 10^{-3}$	$1087 \cdot 10^{-5}$	
KNO_3	3·470	$22{\cdot}386 \cdot 10^{-3}$	$735 \cdot 10^{-5}$	Geffcken
	3·458	$22{\cdot}374 \cdot 10^{-3}$	$735 \cdot 10^{-5}$	
	1·3913	$11{\cdot}436 \cdot 10^{-3}$	$822 \cdot 10^{-5}$	
	1·3544	$11{\cdot}187 \cdot 10^{-3}$	$826 \cdot 10^{-5}$	
	1·2520	$10{\cdot}958 \cdot 10^{-3}$	$875 \cdot 10^{-5}$	
	0·09997	$1{\cdot}0156 \cdot 10^{-3}$	$1016 \cdot 10^{-5}$	
	0·01998	$0{\cdot}1994 \cdot 10^{-3}$	$997 \cdot 10^{-5}$	Autoren
	0·00399	$0{\cdot}0381 \cdot 10^{-3}$	$953 \cdot 10^{-5}$	

Denselben Konzentrationsgang von Δ haben die von GEFFCKEN[1]) gemessenen Werte für konzentriertere Lösungen. Diese sehr zuverlässigen Angaben schliessen sich recht gut an die unserigen an, wie die Tabelle 5 zeigt.

Wir verzichten auf endgültige Schlüsse, bevor ein umfangreicheres Material zur Verfügung steht, ebenso auf Formulierung des Konzentrationsgangs von Δ, die qualitativen Schlüsse darüber sind aber sicher genug. Insgesamt wird Δ durch eine Reihe von der Gestalt $ac + bc^2 + dc^3$ bestimmt, indem das letzte Glied bei $c \leq 0{\cdot}1$ kleiner als etwa $2 \cdot 10^{-4}$ ist.

Die Dispersion, welche übrigens sehr klein ist[2]), wurde nur zwischen F und C berechnet, da sie zwischen D und C bzw. F und C zu klein ist (kleiner als die Genauigkeitsgrenze von Δ). Sie ist für die Lösungen beider Salze ziemlich ähnlich und ändert sich in erster grober Annäherung linear mit $\sqrt{c}$ (Tabelle 5).

Die Δ werden bei Temperaturerhöhung kleiner, die Dispersion aber scheint sich zu vergrössern. Alle diese Änderungen übersteigen meistens nicht wesentlich die Genauigkeitsgrenzen.

Die von uns untersuchten Elektrolyten wurden unseres Wissens noch nie in verdünnter Lösung genau genug gemessen, eine Zusammenstellung mit anderen Literaturangaben wäre also überflüssig. Zu erwähnen sind nur die Messungen von BENDER[3]) für KCl von 0·5 norm. an, welche nach den Angaben des Verfassers bis auf 10^{-4} genau sind. In diesen Grenzen stimmen die aus seinen Formeln berechneten Werte mit den unseren überein. Auch sind die Messungen von WASASTJERNA[4]) zu erwähnen, welche nicht unbedeutend von den unserigen abweichen.

Endlich geben wir eine Zusammenstellung der n-Werte, indem wir die Brechungsindices des Wassers aus den zuverlässigsten Literaturangaben zugrunde legen (Tabelle 6). Sie sind, wie erwähnt, mit einer Ungenauigkeit von der Grössenordnung 10^{-4} behaftet, die letzten zwei Nullen rechts sind also konventionell dazugeschrieben. Für Wasser bei 25° und Na-Licht setzen wir mit FAJANS u. a. $n_0 = 1{\cdot}33254$.

---

[1]) W. GEFFCKEN, loc. cit. Seine Angaben beziehen sich auf die gelbe He-Linie, was aber eine ganz belanglose Einwirkung auf Δ hat, gegenüber den Messungen mit Natriumlicht. [2]) Es ist zu beachten, dass hier von der Dispersion von Δ und nicht von dem Brechungsindex selbst die Rede ist. [3]) C. BENDER, Ann. Physik 2, 186. 1900. [4]) WASASTJERNA, Diss., Helsingfors 1920 (zitiert nach Tabl. Ann. 5, 355. 1920).

Tabelle 6.

Die Brechungsindices und Dispersionen auf Luft bezogen.

Salz	c Mol in 1000 g H_2O	n_C ($\lambda = 6563$)		n_D ($\lambda = 5892$)	
		$t = 20{\cdot}0$	$t = 25{\cdot}0$	$t = 20{\cdot}0$	$t = 25{\cdot}0$
Wasser . . .	0·000000	$1{\cdot}331200_0$	$1{\cdot}330730_0$	$1{\cdot}333060_0$	$1{\cdot}332540_0$
KCl	0·019938	$1{\cdot}331419_5$	$1{\cdot}330946_5$	$1{\cdot}333279_2$	$1{\cdot}332756_9$
	0·099805	$1{\cdot}332271_9$	—	$1{\cdot}334131_5$	$1{\cdot}333602_5$
KNO_3	0·003989	$1{\cdot}331238_4$	$1{\cdot}330767_3$	$1{\cdot}333099_8$	$1{\cdot}332578_1$
	0·019979	$1{\cdot}331407_7$	$1{\cdot}330928_4$	$1{\cdot}333268_7$	$1{\cdot}332739_4$
	0·099969	$1{\cdot}332231_4$	$1{\cdot}331743_5$	$1{\cdot}334090_9$	$1{\cdot}333555_6$

Salz	c Mol in 1000 g H_2O	n_F ($\lambda = 4861$)		$n_F - n_C$	
		$t = 20{\cdot}0$	$t = 25{\cdot}0$	$t = 20{\cdot}0$	$t = 25{\cdot}0$
Wasser . . .	0·000000	$1{\cdot}337170_0$	$1{\cdot}336710_0$	$0{\cdot}005970_0$	$0{\cdot}005980_0$
KCl	0·019938	$1{\cdot}337392_2$	$1{\cdot}336928_7$	$0{\cdot}005972_7$	$0{\cdot}005982_2$
	0·099805	$1{\cdot}338246_7$	—	$0{\cdot}005974_8$	—
KNO_3	0·003989	$1{\cdot}337210_2$	$1{\cdot}336749_2$	$0{\cdot}005971_8$	$0{\cdot}005981_9$
	0·019979	$1{\cdot}337381_1$	$1{\cdot}336913_8$	$0{\cdot}005973_4$	$0{\cdot}005985_4$
	0·099969	$1{\cdot}338207_6$	$1{\cdot}337733_0$	$0{\cdot}005976_2$	$0{\cdot}005989_5$

Die Messungen werden mit anderen Elektrolytlösungen fortgesetzt. Eine Verbesserung der Methodik ist im Gange, ebenso wie Versuche, die Dichtebestimmung auf die Genauigkeit zu bringen, welche die Berechnung der Refraktionen in verdünnten Lösungen erlauben wird.

Ergebnisse.

1. Es wurde eine interferometrische Methodik zur Messung der Brechungsindices verdünnter Lösungen ausgearbeitet, deren Genauigkeit bei grossen Verdünnungen weit die Genauigkeit der Messungen mit einem Refraktometer übersteigt.

2. Die Fehler und Genauigkeitsgrenzen der Methode wurden untersucht und durch das Experiment bestätigt.

3. Es wurden die Brechungsindices von KCl- und KNO_3-Lösungen zwischen 0·1- und 0·004 norm. bei drei Wellenlängen und zwei Temperaturen gemessen. Die Ergebnisse wurden diskutiert.

Die Arbeit wurde von dem Komitee zur Förderung der Chemie unterstützt.

Dnepropetrowsk, Ukrain. Forsch.-Institut für physikal. Chemie.

17. April 1931.

Untersuchungen über den Becquerel-Effekt. IV[1]).

Von

I. Lifschitz und M. Reggiani.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 6. 31.)

Die Frage nach Existenz und Messbarkeit von Effekten II. Art an anderen als Edelmetallelektroden wird diskutiert. Es erweist sich als notwendig, die Effekte I. Art genauer und in neuartiger Richtung zu untersuchen. Messungen an Ventilanoden aus *Nb*, *Ta*, *Fe*, *Zn* und *Cd* sowie Elektroden aus anderen Materialien. Die Ventilwirkung wird durch Bestrahlung stark herabgesetzt, bzw. aufgehoben. *W*, *Mo* und passives Eisen zeigen keine Effekte, vermutlich fehlt derselbe bei passiven Metallen. Wolframbronze zeigt keinen, Graphit und Carborund typische Effekte. Für alle Arten des Becquerel-Effekts ist eine Abnahme des scheinbaren Zellwiderstands im Licht kennzeichnend. Gleichzeitig ändert sich die EMK. Hieraus werden Schlüsse auf die Natur des Effekts gezogen.

1. Einleitung.

Becquerel-Effekte II. Art, bei denen also der Elektrolyt den lichtempfindlichen Systemteil darstellt, sind bisher lediglich an Edelmetall- bzw. Platinelektroden festgestellt und untersucht worden. Da derartige Elektroden ja nicht nur chemisch unangreifbar sind, sondern auch keine störenden Eigeneffekte (I. Art) zeigen, kann der Elektrolyteffekt an ihnen besonders bequem und sogar dann beobachtet werden, wenn die Elektrode selbst unbelichtet bleibt. Andere in dieser Hinsicht dem Platin, Iridium usw. vergleichbare Elektrodenmaterialien scheinen nicht bekannt zu sein. Ob sich an Elektroden mit Eigeneffekt, also z. B. Oxyd- oder Sulfidelektroden, dem Effekt I. Art ein solcher II. Art überlagert, ist aus dem Schrifttum nicht zu erkennen[2]). Die Frage, ob Becquerel-Effekte II. Art auch an anderen als Edelmetallelektroden auftreten und inwiefern für ihr Auftreten das Elektrodenmaterial mitbestimmend ist, kann also auf Grund des bisher vorliegenden Beobachtungsmaterials nicht beantwortet werden. Es braucht aber kaum betont zu werden, dass eine Entscheidung hierüber von wesentlicher Bedeutung für die Erkenntnis der Effekte II. Art sein müsste.

---

[1]) III. Mitteilung siehe Z. physikal. Ch. (A) **146**, 145. 1930.

[2]) So geben die Messungen von Goldmann und Brodsky (Ann. Physik **44**, 849. 1914) z. B. hierüber deshalb keinen Aufschluss, weil sie bei ihren *CuO*-Zellen nur sichtbares Licht verwendeten.

Aber auch die Erfahrungen bei Versuchen zur quantitativen Messung des Effekts, über die der eine von uns und S. B. Hooghoudt vor einiger Zeit berichteten[1]), drängten zu Untersuchungen in dieser Richtung. Es musste danach fraglich erscheinen, ob die Platinelektrode überhaupt besonders geeignet für die Messung von Effekten II. Art sein möchte, und ob insbesondere an ihr dieser Effekt rein gemessen werden könnte. Damit war die Aufgabe gestellt, den Becquerel-Effekt an anderen unangreifbaren, wohldefinierten Elektrodenmaterialien zu untersuchen, deren Potential, wenn möglich, durch Oxydations- und Reduktionsmittel nicht beeinflusst würde. Die Lösung dieser Aufgabe setzt offenbar eine Untersuchung der Effekte I. Art, die an derartigen Elektroden auftreten können, voraus, und zwar in anderer Richtung als der bisher meist verfolgten.

Becquerel-Effekte I. Art sind nämlich, wie bekannt, zwar an zahlreichen und sehr verschiedenen Stoffen beobachtet, an wenigen aber genauer untersucht worden. Ausgedehntere Studien sind eigentlich nur an Kupferoxydelektroden durchgeführt worden[2]), die unseres Erachtens aber wenig geeignet für die Erforschung des Effekts erscheinen. Die CuO-Schicht muss stets künstlich erzeugt bzw. auf einen passenden Träger aufgebracht werden. Je nach dessen Natur und dem benutzten Verfahren erhält man Elektroden verschiedenen Verhaltens und verschiedener Empfindlichkeit. Auch bei ein und demselben Erzeugungsverfahren erhält man nicht leicht Elektroden von völlig identischem Charakter. Dazu ist die CuO-Schicht chemisch leicht angreifbar; nicht nur Säuren oder Alkalien, sondern auch neutrale Salzlösungen wirken, besonders im Licht, chemisch auf sie ein, und die Empfindlichkeit der Elektrode ist schon darum zeitlich nicht konstant[3]). Ferner ist die Oxydschicht auf Kupfer nicht einheitlich, sie enthält ein Gemisch von Cu, Cu_2O und CuO von vielfach verwickelter Struktur. Die Effekte an CuO-Elektroden sind endlich nicht besonders gross und nur innerhalb enger elektrochemischer Bedingungen gut zu messen.

Weit geeignetere Materialien stellen offenbar die unlöslichen Ventilanoden, wie sie Niob, Tantal und andere Metalle liefern, dar.

---

[1]) III. Mitteilung, loc. cit. [2]) Literatur siehe bei Ries, Das Licht in seinen elektrischen Wirkungen. Leipzig 1909. Von neueren Untersuchungen seien genannt: v. Dyk, Z. physikal. Ch. **120**, 282. 1926. **127**, 249. 1927. Chr. Winther, Z. physikal. Ch. **131**, 205. 1928. (A) **145**, 81. 1929, daselbst weitere Angaben.
[3]) van Dyk, loc. cit., Ries, loc. cit.

Ferner waren Elektroden aus passiven Metallen und endlich solche aus Graphit, Diamant, Carborundum, Wolframbronze, vielen Carbiden und Nitriden in Betracht zu ziehen, die mit genügendem, zum Teil metallischem Leitvermögen weitgehende chemische Unangreifbarkeit verbinden. Über das Verhalten einiger derartiger Elektroden soll im nachfolgenden berichtet werden.

2. Messmethode, Material, allgemeine Bemerkungen.

Die elektrischen Messungen wurden in derselben Weise und mittels derselben Instrumente wie früher[1]) ausgeführt. In optischer Hinsicht war die Anordnung insofern verändert, als die zu belichtende Elektrode in eine Quarzküvette von 10 mm lichter Tiefe eingestellt wurde, deren 40×40 mm grosse Vorder- und Hinterwand aus aufgeschmolzenen, klaren, geschliffenen Quarzplatten bestanden. Die Küvette wurde in ein gut passendes, dickwandiges Metallkästchen, das seinerseits auf einem einstellbaren Stativ fixiert war, eingesetzt. Um erhebliche Erwärmung beim Bestrahlen auszuschliessen, wurde zwischen Quarzlampe und Küvette eine besondere Kühleinrichtung angeordnet. Das Lampengehäuse wurde zunächst durch einen 8 mm dicken, 40×40 cm grossen Messingkasten abgeschlossen, durch den Wasser zirkulierte. Passend angeordnete Metallwände im Innern des Kastens bewirkten einen gleichmässigen Umlauf des Kühlwassers in seiner ganzen Ausdehnung. Etwa in der Mitte dieses Kühlschirms war eine quadratische Öffnung von 80×80 mm ausgespart, in die eine durch zwei klare, geschliffene Quarzplatten verschlossene Messingküvette von 4 cm Durchmesser und etwa 40 mm Dicke eingepasst war. Durch diese Küvette zirkulierte ebenfalls, aber unabhängig vom Kühlschirm, dauernd kaltes Wasser. Die Küvette befand sich vor der Mitte der Quarzlampe, in gleicher Höhe mit der Elektrodenküvette.

Bei genügendem Wasserzufluss durch Schirm und Küvette erwärmte sich die Elektrodenflüssigkeit auch bei stundenlanger Bestrahlung höchstens um 1°. Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass hierdurch keine wesentlichen Fehler in den gemessenen Potentialwerten verursacht wurden.

Zur Untersuchung kamen Elektroden aus Tantal, in Platten von 0·5 mm Dicke und 40×10 mm Oberfläche, bezogen von Siemens & Halske. An diese Platten wurde ein an seinem Ende breitgeklopfter Tantaldraht mittels Stiftchen aus reinem Tantal angenietet.

---

[1]) III. Mitteilung, loc. cit.

Zur Isolation der dem Licht abgewandten Seite und besseren Fixierung in der Küvette wurden die Elektroden, wie Fig. 1 verdeutlicht, mittels geschmolzenem Paraffin in Paraffinblöcke eingesetzt und eingeschmolzen. Kleine eingeschmolzene Glasdorne verhinderten ein Abbrechen des Paraffinrandes bei mechanischer Beanspruchung. Die Paraffinblöcke waren etwa 7 bis 8 mm dick und wurden in der Küvette mittels dünner Glasstäbchen eingeklemmt.

Die Niobelektroden wurden aus einem 10 mm langen und 9 mm dicken zylindrischen Stab aus reinstem Niob geschnitten, den uns Herr Prof. Dr. F. M. Jaeger freundlichst zur Verfügung

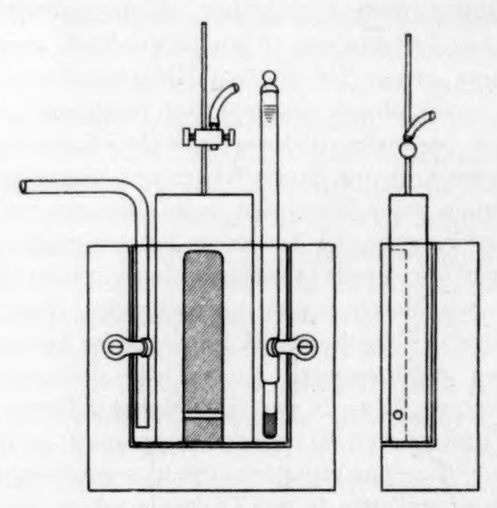


Fig. 1.

stellte. Der Stab wurde in zwei Halbzylinder von 10 mm Länge und 8 mm breiter Schnittfläche zerlegt. Als Elektrodenfläche dienten diese ebenen, frischen Schnittflächen, die gesamte weitere Oberfläche und der Zuleitungsdraht wurden mittels Paraffin, für unsere Zwecke das beste Isolierungsmittel, sorgfältig isolierend abgedeckt.

Wolfram und Molybdän lagen in Form von Drähten (1·6 bzw. 0·8 mm dick) vor, ersteres überdies als Blöckchen von $16 \times 10 \times 6{\cdot}5$ mm aus reinstem Material, das dem hiesigen Institut zu anderen Zwecken von Philips Gloeilampenfabrieken in Eindhoven geliefert worden war.

Eisenelektroden waren aus reinem, käuflichen Eisenblech von 1 mm Dicke geschnitten. Zink- und Cadmiumelektroden aus reinstem, käuflichem Metall passend zugefeilt.

Wolframbronze stellten wir nach dem Verfahren von L. und H. KAHLENBERG[1]) in bis zu 10 mm langen, derben, weinroten bis violetten Nadeln her.

Carborundumlamellen verschiedener Grösse und Farbe entnahmen wir grösstenteils einer Sendung der Carborund- und Elektritfabrik in Nové Bénatky (Tschechoslowakei). Wir möchten dieser Firma für die Überlassung des reichhaltigen Materials auch an dieser Stelle danken.

Methoden zur Herstellung praktisch geeigneter Elektroden aus letztgenannten und ähnlichen Materialien haben wir in anderem Zusammenhang beschrieben[2]). Stets wurden die dem Licht unzugänglichen Elektrodenflächen, die Grenze Elektrolyt—Luft und alle Zuleitungen sorgfältig paraffiniert.

Die benutzten Elektrolytlösungen wurden aus garantiert reinen Reagentien pro analysi und Leitfähigkeitswasser hergestellt.

Die Feststellung der auftretenden Effekte gelingt stets leicht und rasch sowohl bei offener Kette, wie an den polarisierten Elektroden. Will man aber gut reproduzierbare, quantitative Effektwerte messen, was notwendig war, um den Einfluss der Elektrolyten zu erkennen, dann sind meist recht zeitraubende Beobachtungen und vielfache Kontrollversuche erforderlich. Die Vorbehandlung der Elektroden ist öfters von bedeutendem Einfluss, so vor allem bei Tantal. Zur Reinigung der Elektroden sind dieselben entweder in kalte, verdünnte Säuren einzustellen oder, noch besser, vorsichtig abzuschmirgeln bzw. zu polieren. Glühen, starkes Erhitzen oder langdauernde, starke kathodische Polarisation sind, namentlich bei Tantalelektroden, unbedingt zu vermeiden.

3. Messungen an Niob- und Tantalanoden.

Die Tabellen 1 und 2 geben eine Übersicht der Resultate an Niob- und Tantalelektroden in verschiedenen Elektrolyten; zur Ausführung und Beurteilung der betreffenden Versuche sind die folgenden Einzelheiten mitzuteilen:

Die Elektroden wurden sorgfältig mit mässig starker Säure abgespült und dann in mehrfach gewechseltes Leitfähigkeitswasser längere Zeit eingestellt. Nach deren Einsetzen in die Küvette und Zusammenstellung der geschilderten Messanordnung wurde eine pas-

---

[1]) L. und H. KAHLENBERG, Trans. Am. Electrochem. Soc. **46**, 181. 1924.

[2]) Erscheint demnächst in der Gazz.

sende Polarisation (z. B. 0·8 bzw. 1 Volt) angelegt und die ganze Anordnung über Nacht (etwa 18 bis 20 Stunden) sich selbst überlassen. Hierauf wurden die Dunkelpotentiale, bzw. Einstellungen einige Stunden auf Konstanz und Reproduzierbarkeit geprüft (siehe III. Mitteilung), dann die vorab gezündete, eingebrannte Lampe freigegeben und mehrere Stunden Lichtpotential und -einstellung geprüft.

Der Wert des erhaltenen Einzelresultats muss, unter anderem, nach Lage, Konstanz und Einstellung der Potentiale beurteilt werden. Der innere Widerstand der Zellen ist natürlich von Fall zu Fall etwas verschieden. Man erkennt, dass bei verschiedenem Wi_D und Wi_L auch die Polarisationsanstiege Δe_D und Δe_L variieren werden, und darum im allgemeinen auch die Klemmspannungen. Die Masszahl π ergibt sich dagegen, innerhalb der Fehlergrenzen, als konstant und unabhängig von den zufälligen Wi-Werten. Die Abweichungen von den mitgeteilten Mittelwerten betrugen bei der einzelnen Messung bis zu etwa ± 4%.

Die unangenehmste Schwierigkeit der ohnehin recht ermüdenden und zeitraubenden Messungen liegt darin, dass die benutzten Elektroden mitunter unbrauchbar werden können. Dementsprechend ist auch ihre Vorgeschichte von erheblichem Einfluss auf die beobachtbaren Effekte. Kathodische Polarisation einerseits, Glühen an der Luft andererseits verderben z. B. auf die Dauer Tantalelektroden vollkommen, d. h. derartig misshandelte Elektroden geben zwar immer noch einen negativen, aber viel zu kleinen Effekt (0·3 Volt oder minder).

Tabelle 1. Messungen an Niobelektroden bei 18° bis 20° C. Unpolarisierbare Elektrode: $Pb \mid Pb(NO_3)_2$. Normalelektrode: 1 norm. Kalomel. Wa = etwa $3 \cdot 10^6$ Ohm (Löwe-Widerstände). Angelegte Spannungen Ep = 0·800 bis 1·000 Volt.

Vers.-Nr.	Elektrolyt	Wi_D in Ohm	$\frac{Wi_L}{Wi_D}$	e_D bei E_p = 1·000 Volt	e_L bei E_p = 1·000 Volt	π Mittel	Bemerkungen
13	1 norm. K_2SO_4 .	$2·0 \cdot 10^7$	$1·6 \cdot 10^{-2}$	+ 0·519	− 0·168	− 0·448 (13, 14, 17)	Zwei verschiedene Elektroden
14	1 norm. K_2SO_4 .	$1·1 \cdot 10^7$	$2·7 \cdot 10^{-2}$	+ 0·484	− 0·169		
17	1 norm. K_2SO_4 .	$1·0 \cdot 10^7$	$3·3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·470	− 0·197		
15	1 norm. HCl. . .	$6·3 \cdot 10^6$	$5·2 \cdot 10^{-2}$	+ 0·466	− 0·180	− 0·519 (15, 16)	
16	1 norm. HCl. . .	$6·3 \cdot 10^6$	$5·2 \cdot 10^{-2}$	+ 0·466	− 0·200		
19	1 norm. KNO_3 .	$1·5 \cdot 10^7$	$1·3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·512	− 0·121	− 0·439 (19, 20, 23)	
20	1 norm. KNO_3 .	$1·1 \cdot 10^7$	$3·3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·491	− 0·133		
23	1 norm. KNO_3 .	$1·5 \cdot 10^7$	$1·5 \cdot 10^{-2}$	+ 0·514	− 0·114		
22	1 norm. $Sr(NO_3)_2$	$1·5 \cdot 10^7$	$2·2 \cdot 10^{-2}$	+ 0·508	− 0·094	− 0·415	

Tabelle 2.

Messungen an Tantalelektroden bei 18° bis 20° C. Unpolarisierbare Elektrode: $Pb \mid Pb(NO_3)_2$. Normalelektrode: 1 norm. Kalomel. Wa = etwa $3 \cdot 10^6$ Ohm (Löwe-Widerstände). Angelegte Spannungen $E_p = 0{\cdot}800$ bis $1{\cdot}000$ Volt.

Vers.-Nr.	Elektrolyt	Wi_D	$\frac{Wi_L}{Wi_D}$	e_D bei $E_p = 1{\cdot}000$ Volt	e_L	π Mittel	Bemerkungen
25	1 norm. K_2SO_4. .	$5{\cdot}7 \cdot 10^7$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	+ 0·548	− 0·412		
26	1 norm. K_2SO_4. .	$5{\cdot}7 \cdot 10^7$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$	+ 0·548	− 0·414		
27	1 norm. K_2SO_4. .	$3{\cdot}0 \cdot 10^8$	$7{\cdot}3 \cdot 10^{-4}$	+ 0·556	− 0·470	− 0·804	Zwei verschiedene Elektroden
33	1 norm. K_2SO_4. .	$9{\cdot}7 \cdot 10^7$	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	+ 0·559	− 0·304		
52	1 norm. K_2SO_4. .	$3{\cdot}0 \cdot 10^8$	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	+ 0·558	− 0·262		
28	1 norm. KNO_3. .	$1{\cdot}3 \cdot 10^6$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·556	+ 0·002		
29	1 norm. KNO_3. .	$2{\cdot}0 \cdot 10^6$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	+ 0·630	− 0·196	− 0·519	Zwei verschiedene Elektroden
32	1 norm. KNO_3. .	$4{\cdot}3 \cdot 10^7$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·557	+ 0·032		
46	1 norm. KCl . . .	$8{\cdot}3 \cdot 10^7$	$4{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	+ 0·5565	− 0·446	− 0·913	Eine Elektrode
47	1 norm. KCl . . .	$9{\cdot}7 \cdot 10^7$	$3{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$	+ 0·5570	− 0·411		
34	1 norm. $Sr(NO_3)_2$	$7{\cdot}2 \cdot 10^7$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$	+ 0·558	+ 0·104	− 0·525	
44	1 norm. $Sr(NO_3)_2$	$8{\cdot}3 \cdot 10^7$	$3{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	+ 0·559	+ 0·208		
40	1 norm. H_2SO_4. .	$4{\cdot}0 \cdot 10^7$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$	+ 0·556	− 0·083		
42	1 norm. H_2SO_4. .	$4{\cdot}3 \cdot 10^7$	$1{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$	+ 0·556	− 0·086	− 0·671	Zwei verschiedene Elektroden
45	1 norm. H_2SO_4. .	$8{\cdot}3 \cdot 10^7$	$6{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	+ 0·558	− 0·165		
37	1 norm. HCl . . .	$7{\cdot}2 \cdot 10^7$	$5{\cdot}1 \cdot 10^{-3}$	+ 0·556	− 0·308		
39	1 norm. HCl . . .	$3{\cdot}7 \cdot 10^7$	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	+ 0·555	− 0·324	− 0·859	Zwei verschiedene Elektroden
43	1 norm. HCl . . .	$3{\cdot}0 \cdot 10^7$	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-2}$	+ 0·554	− 0·320		
49	1 norm. $NaOH$.	$2{\cdot}4 \cdot 10^6$	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	+ 0·332	− 0·743	− 0·950	

In diesen Fällen kann man immerhin leicht die Ursachen des veränderten Verhaltens erkennen. Tantal nimmt nach v. BOLTON[1]) bei kathodischer Polarisation erhebliche Mengen von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff auf, gleichzeitig wird das Metall spröde und brüchig, hat also Strukturveränderungen erlitten. Beim Glühen an der Luft wird Sauerstoff und Stickstoff aufgenommen, auch dabei wird das Metall äusserst spröde und zersplittert beim Versuch, frische Oberfläche anzupolieren. Intermediär können interessanterweise derartig misshandelte Elektroden auffallend hohe Effekte (über 1·5 Volt) zeigen[2]), deren Ursache noch weiter zu untersuchen bleibt.

Aber auch bei der geschilderten vorsichtigen Behandlung wird mitunter eine einzelne Elektrode unbrauchbar, d. h. sie liefert niedrigere Werte als anfänglich. Genauere Untersuchung zeigt, dass bei derart verdorbenen Elektroden die Oberfläche nicht mehr gleichförmig erscheint, sie ist gleichsam an bestimmten Stellen angeätzt bzw. angegriffen, ohne dass ein besonderer Grund dafür abzusehen ist[3]). Unter diesen Umständen bleibt nichts anderes übrig, als fortdauernde Kontrolle der einzelnen Elektroden mittels eines und desselben Elektrolyten. Der Effekt in demselben muss offenbar immer wieder dieselbe Grösse besitzen, wenn die Elektrode unverändert geblieben ist.

Aus allen diesen Gründen haben wir vorerst nur eine bescheidene Zahl der an sich in Betracht kommenden Elektrolyte untersucht. Bemerkt werde, dass an Niob Messungen in 1 norm. $HClO_4$ und besonders in 1 norm. $NaOH$ unmöglich waren, da die Elektrode angegriffen wurde. Der Wert für $NaOH$ an Tantal ist wahrscheinlich zu niedrig, die Reproduzierbarkeit war nicht so gut wie bei den anderen Elektrolyten. Der mitgeteilte Wert ergab sich aus der zweiten von drei Messungsreihen, deren erste niedrigere, deren dritte ebenso höhere Werte lieferte.

Aber schon die vorliegenden Daten erlauben, eine ganze Reihe — wie uns scheint, beachtlicher — Folgerungen zu ziehen. Man erkennt nämlich ohne weiteres:

a) Sowohl an Niob- wie an Tantalelektroden treten — unabhängig von der angelegten Polarisationsspannung — lediglich Negativeffekte auf. Auch bei sehr viel geringerer anodischer Polarisation, ja selbst in offener Kette und bei nicht allzu starker kathodi-

---

[1]) v. BOLTON, Z. Elektrochem. 11, 45. 1905. [2]) Siehe die Angaben weiter unten. [3]) Über ähnliche Erfahrungen bei anderen Elektroden siehe weiter unten S. 443 ff.

scher Polarisation sinkt das Potential bei Bestrahlung stets zu negativeren Werten ab. Bei unseren unangreifbaren Elektroden mit natürlicher Oxydhaut hat also der Effekt das entgegengesetzte Vorzeichen wie bei Kupferoxyd. Die Effekte I. Art können danach sowohl in einer Positivierung wie einer Negativierung bei der Bestrahlung bestehen. Damit wird zugleich — unabhängig von den bereits früher mitgeteilten Erwägungen[1]) — dargetan, dass der Effekt unmöglich auf eine Elektronenabspaltung durch Licht an der Grenze Elektrode—Elektrolyt zurückgehen kann.

b) Die Effekte sind — namentlich bei Tantal — überraschend gross. Schon an vorsichtig vorbehandelten Elektroden wird in 1 norm. Natronlauge die Änderung der EMK etwa 1 Volt. Glüht man die Elektroden jeweils vor der Messung im Teclubrenner aus, was an sich unrichtig ist, so werden intermediär noch erheblich höhere Werte gemessen. So fanden wir bei einer derartigen Versuchsreihe in 1 norm. K_2SO_4 die folgenden Werte (die Versuchsnummern geben die Aufeinanderfolge der Versuche an):

Nr.	1 bis 2	5 bis 6	9	10	12
Mittelwerte	—1·094	—1·140	**—1·562**	—0·804	—0·380 Volt.

Durch Behandeln mit Säuren, Wässern, Polarisieren usw. konnte die Elektrode nicht wieder aktiviert werden. Beim Versuch, eine neue Oberfläche anzupolieren, zersplitterte sie in unregelmässige Bruchstücke.

c) Was den aus Tabelle 2 ersichtlichen Einfluss des benutzten Elektrolyten betrifft, ist zunächst zu bemerken, dass die niedrigen Effektwerte in den Nitraten auf innere Filterwirkung zurückgehen. Der Becquerel-Effekt an Niob- und Tantalelektroden wird nämlich lediglich durch Ultraviolett erzeugt, hinter einem Corning-Glasfilter Noviol 38a (kein Violett und Ultraviolett), Noviol 0-shade 38L (kein Ultraviolett), ja selbst hinter einer geschliffenen, klaren Glasplatte von etwa 2 mm Dicke tritt kein Effekt auf. Schaltet man — unter Benutzung von 1 norm. K_2SO_4 als Elektrolyt und einer normalen Tantalanode — in den Strahlengang eine Quarzküvette mit $UO_2(SO_4)$-Lösung ein, so ist entsprechend ebenfalls kein Effekt wahrzunehmen. Enthält die Filterküvette passend verdünnte KNO_3-

[1]) Siehe I. Mitteilung: Z. physikal. Ch. 128, 43. 1927. II. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) 141, 52. 1929. III. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) 146, 145. 1930. Siehe auch Z. physikal. Ch. 133, 43. 1928.

Lösung[1]), dann wird der Effekt zwar nicht Null, aber ähnlich niedrig wie bei Messung in KNO_3 selbst. Beim Niob fehlt diese Filterwirkung von Nitratlösung.

Die Lichtabsorption von Alkalinitrat in Wasser wird nun bekanntlich bei kürzeren Wellen als 3300 Å erheblich[2]), erreicht ein Maximum bei $\lambda = 3030$, sinkt dann bis gegen 2600 Å ab, um bei noch geringeren Wellenlängen äusserst steil zu hohen Werten anzusteigen. Man hat also zu folgern, dass beim Niob der Becquerel-Effekt durch ultraviolette Wellenlängen $\lambda > 3250$ Å, beim Tantal durch Ultraviolett von $\lambda < 3300$ Å erzeugt wird. Da der wirksame Wellenlängenbereich beim Niob offenbar nach kurzen Wellen hin begrenzt ist, kann man ähnliches beim Tantal vermuten, wahrscheinlich, wenn auch durch unsere Versuche noch nicht bewiesen, ist der wirksame Wellenlängenbereich beim Tantal zwischen 3200 und 2600 Å zu suchen. Bei noch kürzeren Wellen würde 1 norm. KNO_3 bereits so stark absorbieren, dass ein dort auftretender Effekt fast völlig durch Filterwirkung vernichtet würde, während tatsächlich nur eine Verringerung auf etwa 60% beobachtet wird. Man erkennt hieraus jedenfalls, dass die Elektrode belichtet werden muss, also wesentlich ein Effekt I. Art vorliegt.

Die Unterschiede im Effekt bei den übrigen Elektrolyten der Tabelle 2 können nun aber unseres Erachtens nicht wohl auf Filterwirkungen ähnlicher Art zurückgeführt werden, vielmehr scheint ein gewisser Zusammenhang mit der Natur des Elektrolyten und der Ionenladung zu bestehen. Alkali liefert den höchsten, Säuren die niedrigsten Werte, soweit festzustellen ist der Effekt in einer Säure stets geringer als im zugehörigen Alkalisalz. Bei Salzen und Säuren mit mehrwertigen Ionen ist er kleiner als in solchen mit einwertigen Ionen. Es liegt um so näher, die beobachteten Unterschiede der Effekte am Tantal auf Überlagerung von Elektrolyteffekten zurückzuführen, als sie nach Richtung und Grössenordnung, soweit untersucht, vielfach denjenigen am Platin entsprechen. So geben $NaOH$, HCl und K_2SO_4 an blankem Platin negative, KCl und besonders H_2SO_4 aber positive Effekte. Wenn sich Effekte ähnlicher Grösse und Rich-

[1]) Die Filterküvette hatte eine lichte Weite von 9 mm. Bei der Messung in 1 norm. KNO_3 befand sich zwischen Elektrode und Vorderwand der Küvette eine Schicht der Lösung von etwa 3 mm. Die Filterküvette wurde daher mit $^1/_3$ norm. KNO_3-Lösung beschickt. [2]) Siehe v. Halban und Ebert, Z. physikal. Ch. **112**, 321. 1924. Ley und Volbert, Z. wiss. Phot. **23**, 41. 1923.

tung an Tantal dem Eigeneffekt der Elektrode überlagern würden, so müsste offenbar in der Tat $NaOH$ die höchsten, H_2SO_4 die niedrigsten, HCl höhere Werte geben als KCl. Das bisher vorliegende Material erlaubt noch keine endgültigen Schlüsse, scheint aber immerhin dafür zu sprechen, dass an Elektroden mit Eigeneffekt eine Überlagerung von Effekten II. Art auftreten kann[1]).

d) Besonderes Interesse verdienen endlich die aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlichen Änderungen des scheinbaren Innenwiderstands unserer Ketten beim Bestrahlen. Unabhängig vom Elektrolyten sinkt danach bei Niob wie bei Tantal *Wi* auf einen kleinen Bruchteil des hier natürlich enormen Dunkelwertes ab, d. h. die anodische Ventilwirkung beider Metalle wird durch Bestrahlung — wenn nicht aufgehoben —, so doch in ganz unerwartetem Masse herabgesetzt.

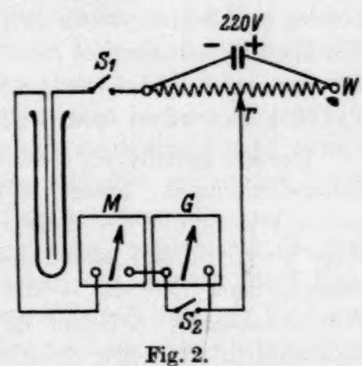


Fig. 2.

Von dieser Erscheinung kann man sich — ganz unabhängig von unseren Messungen — durch einen einfachen Versuch überzeugen. Als Ventilzelle kann dabei etwa ein genügend weites Quarzreagensrohr dienen, das eine kleine Tantalanode und eine grosse Platinelektrode in 1 norm. K_2SO_4 enthält. Die übrige Versuchsanordnung zeigt Fig. 2. W war ein Abzweigwiderstand von etwa 1100 Volt, über den die Netzspannung kurz geschlossen lag. Vom Gleitkontakt r läuft der Strom zunächst über den Nebenschluss des Zeigergalvanometers G (1 Skalenteil $= 3{\cdot}4 \cdot 10^{-6}$ Amp.) durch das Milliamperemeter M zur Anode. Man schliesst den Strom bei s_1 bei geringer abgezweigter Spannung, die allmählich auf z. B. 100 Volt gesteigert wird. In dem Masse, wie die Anode sich formiert, sinkt der durchtretende Strom ab und ist nach einiger Zeit an M nicht mehr abzulesen. Nun öffnet man den Nebenschluss s_2 und kontrolliert die geringe Stromstärke, die z. B. bei einem unserer Versuche noch $34 \cdot 10^{-6}$ Amp. betrug. Liess man nun Quarzultraviolett auf die Tantalelektrode[2]) fallen, so stieg die Stromstärke momentan auf den drei- bis vierfachen

[1]) Es wäre von Interesse, den Einfluss des Elektrolyten an CuO-Elektroden unter Ultraviolettbestrahlung zu untersuchen. [2]) Die dem Licht abgekehrte Seite der Elektrode war paraffiniert.

Wert, um bei Lichtabschluss sofort wieder abzusinken. Die Formierung war hierbei noch unvollkommen, die Lichtintensität wesentlich geringer als bei unseren Messungen. Der Versuch liesse sich zu Demonstrationszwecken weit eindrucksvoller ausgestalten.

Die Änderungen des inneren Widerstands beim Bestrahlen sind bei unseren Niob- und Tantalzellen ausserordentlich gross. Bei anderen Stoffen sind sie viel kleiner, fehlen aber bei keiner einzigen bisher untersuchten Kette, die einen echten BECQUEREL-Effekt zeigt. Sie finden sich bei den im folgenden noch zu besprechenden Ketten mit *Zn*, *Cd* und *Fe* als BECQUEREL-Elektrode wie an *CuO*-Zellen. H. E. HAMMOND[1]) hat kürzlich derartige Widerstandsänderungen an BECQUEREL-Zellen gefunden, die ätherische GRIGNARD-Lösung als Elektrolyt zwischen Platin- und Bleielektroden enthielten. Vor allen Dingen aber ist diese Widerstandsänderung bei Bestrahlung, wie wir eingehend zeigten[2]), auch bei allen Effekten II. Art an Platinelektroden festzustellen.

Danach besteht der BECQUEREL-Effekt I. und II. Art aus zwei Teilerscheinungen. Einmal sinkt bei der Bestrahlung der scheinbare innere Widerstand der Zelle auf einen mehr oder weniger geringen Wert ab (Ω-Effekt), andererseits ändert sich die EMK der Zelle zu höheren oder niederen Werten (π-Effekt). Die Tatsache, dass der Widerstandseffekt Ω beiden Arten von BECQUEREL-Effekt gemeinsam eigentümlich ist, lehrt, dass die Effekte I. und II. Art mindestens weitgehend wesensverwandte Erscheinungen darstellen müssen. Bevor wir auf eine Besprechung dieser Ergebnisse eingehen, mögen die Beobachtungen an weiteren Elektrodenmaterialien beschrieben werden.

4. Weitere Ventil- bzw. Sperranoden.

Die Erfahrungen mit Niobium- und Tantalelektroden veranlassten uns zunächst zu orientierenden Versuchen an anderen typischen Ventilelektroden. Als solche kamen in erster Linie Aluminium- und Magnesiumanoden in Betracht. Bei der benutzten Lichtquelle und Anordnung konnte indessen an keiner derselben ein deutlicher Effekt festgestellt werden. Es ist nun durchaus damit zu rechnen, dass ein BECQUEREL-Effekt an diesen Elektroden erst bei Wellenlängen auftreten könnte, die bei unserer Versuchsanordnung nicht mehr in merklicher Intensität auf die Elektrode gelangen können, und für die alle

[1]) H. E. HAMMOND, Physic. Rev. 35, 998. 1930. [2]) III. Mitteilung, loc. cit.

benutzten Elektrolyte sehr erhebliche Filterwirkung ausüben würden. Abgesehen davon, berechtigt aber vorerst nichts zu der Annahme, dass jede Ventilschicht bei passend gewählter Wellenlänge der Strahlung einen Becquerel-Effekt zeigen müsste.

Dagegen zeigen Ventilanoden aus Eisen in möglichst konzentrierter Schwefelsäure[1]), aus Zink in 17 % iger und aus Cadmium in etwa 2 % iger Kaliumcarbonatlösung kräftige und typische Becquerel-Effekte, deren quantitative Messung allerdings äusserst schwierig, wenn überhaupt durchführbar erschien, wir sehen daher von einer Mitteilung der gemessenen π-Werte ab. Die Klemmspannung der Zellen sinkt in allen Fällen beim Belichten, der Effekt ist bei den *Zn*- und *Cd*-Anoden grösser als bei den Eisenelektroden. Bei den angewandten Polarisationsspannungen von 0·8 bis zu 1·0 Volt fällt die Klemmspannung bei ersteren um etwa 0·1 Volt ab, beim Verdunkeln erfolgt sofort Positivierung. Die Elektroden bleiben dabei stets vollkommen blank, bilden sich — was mitunter beobachtet wurde — graue oder schwärzliche Belage, so ist kein deutlicher Effekt mehr zu beobachten. Jedenfalls ist danach an den drei genannten Ventilanoden ein echter Becquerel-Effekt nachgewiesen.

Andererseits ist natürlich eine eigentliche Ventilwirkung im Sinne A. Güntherschulzes für das Auftreten von Becquerel-Effekten nicht erforderlich, wie zahlreiche Beispiele (*CuO*, *ZnO* usw.) erkennen lassen. Notwendig ist unserer Erfahrung nach nur, dass die betreffende Elektrode dem Stromdurchgang einen grossen Widerstand entgegensetzt, der dann bei der Bestrahlung erheblich sinkt. So kann man an blanken Zinkanoden in verdünnter Kaliumcarbonatlösung ($^1/_{10}$ der

[1]) Vgl. A. Güntherschulze, Z. Elektrochem. 18, 326. 1912. Die mit H_2SO_4 beschickten Zellen müssen natürlich luftdicht abgeschlossen sein, um Anziehen von Feuchtigkeit bei den langdauernden Versuchen zu verhindern. Die grössten Potentialänderungen im Licht beobachteten wir, wenn die Elektroden zunächst etwa 3 Minuten stromlos in H_2SO_4 gestanden hatten, hierauf die Polarisation angelegt und dann nach einiger Zeit, ohne Stromunterbrechung, der Aussenwiderstand eingeschaltet worden war. Beobachtungen an den Ketten: $Fe^+ \mid H_2SO_4 \mid Hg_2SO_4 \mid Hg^-$, $Fe^+ \mid H_2SO_4 \mid Pt^-$ und $^+Fe \mid H_2SO_4 \mid Fe^-$ lehrten übereinstimmend, dass bei der Bestrahlung ein kräftiger Negativeffekt auftritt. Belichtet man in der Kette $^+Fe \mid H_2SO_4 \mid Fe^-$ die Kathode, so tritt sehr langsam eine gewisse Senkung der Klemmspannung auf, die beim Verdunkeln äusserst langsam zurückgeht. An- und Abklingen der Lichtwirkung erfolgen völlig anders als bei echtem Becquerel-Effekt. Bei diesem tritt während der ersten Minuten der Bestrahlung eine erhebliche Potentialänderung auf, worauf zeitlich immer geringere Änderungen und asymptotisches Zustreben auf einen Endwert erfolgt (siehe die früheren Mitteilungen).

oben erwähnten Konzentration) zwar die angelegte Polarisationsspannung nicht bis zu einem von Funkenspiel begleiteten Maximum steigern, wohl aber feststellen, dass die Anode bei Polarisationen zwischen 1 und 2 Volt sehr bedeutende Sperrwirkung besitzt. Ketten Zn | verd. K_2CO_3 | $ZnSO_4$ | Zn amalgamiert zeigten bei anodischer Polarisation von Zn Widerstände von etwa 2 Megohm in unserer Anordnung. Bei Bestrahlung tritt typischer Becquerel-Effekt auf, der Innenwiderstand sinkt auf weniger als ein Viertel des Dunkelwiderstands ab, und die Klemmspannung fällt. Vorläufige Messungsreihen lehren, dass π hier positiv und von der Grössenordnung einiger hundert Millivolt ist. Die Elektrode muss auch hier während des ganzen Versuchs blank bleiben, bedeckt sie sich mit grauem oder schwärzlichem Belag, so ist kein deutlicher Effekt zu messen. Das Ergebnis ist von Interesse, weil hier die Änderungen des inneren Widerstands und der EMK der Kette entgegengesetzten Einfluss auf die Klemmspannung ausüben. In derartigen Fällen wird die gemessene Klemmspannungsänderung verhältnismässig klein sein können, obgleich π recht erheblich ist.

5. Andere Elektrodenmaterialien, passive Elektroden.

An Elektroden aus Molybdän (Draht) und Wolfram (Draht oder Block) konnte kein merklicher Effekt gefunden werden. Diese Beobachtung gewinnt an Interesse, wenn man hinzunimmt, dass auch Eisenanoden in mässig starker Schwefelsäure, worin sie bekanntlich passiv, aber nicht sperrend sind, keinen Effekt erkennen lassen. Die Annahme liegt nahe, dass auch bei W und Mo Passivitätserscheinungen vorliegen, und dass somit allgemein passive Metalle keinen Becquerel-Effekt I. Art zeigen möchten. Diese Hypothese soll durch besondere Untersuchungen an Nickel- und Chromelektroden geprüft werden.

Bemerkenswerterweise war auch an Elektroden aus violettroter Wolframbronze, die, wie besonders festgestellt werden konnte[1]), keine dem Metall vergleichbare Passivität zeigte, kein Effekt zu finden. Da es uns bisher nicht gelang, anders gefärbte und zusammengesetzte Bronzen in gewünschter Kristallgrösse herzustellen, muss offen gelassen werden, ob alle Wolframbronzen dieses Verhalten zeigen.

Dagegen ist an Elektroden aus Graphit (Acheson) und insbesondere aus Carborundum stets ein charakteristischer Effekt zu messen.

---

[1]) Z. B. bei oxydimetrischen Titrationen, siehe Lifschitz und Reggiani, Gazz. (im Druck).

Die Elektroden mussten mitbelichtet werden, der Effekt ist aber in ausgesprochener Weise vom Elektrolyten abhängig. Bei ein und derselben Elektrode wächst z. B. der Effekt mit p_H und ist daher in 1 norm. $NaOH$ erheblich höher als in 1 norm. HCl. Bei Kaliumsalzen erwies sich der Effekt abhängig von der Natur des Anions usw. Da die Carborundelektroden sich überdies im Licht fast momentan einstellen, die Lichtpotentiale beim Verdunkeln ähnlich rasch abklingen, und alle Messungen bei offener Kette vorgenommen werden können, meinten wir zuerst im Carborund ein ideales Material für unsere Zwecke gefunden zu haben. Leider stellte sich aber heraus, dass der Effekt nach Grösse, ja sogar nach Richtung von der zufälligen Beschaffenheit, Reinheit und Farbe der benutzten Carborundlamelle abhängt. So fand der eine von uns (R.) bei Vorversuchen folgende Zahlen für den Effekt in Volt bei Zimmertemperatur:

Elektrolyt	HCl 1·058 norm.	HCl 0·1000 norm.	HCl 0·05 norm.	HCl 0·01 norm.
Elektrode 1	— 0·007	— 0·010	— 0·015	— 0·018
„ 2	— 0·006	—	—	—
„ 3	—	—	—	+ 0·036
„ 4	+ 0·018	—	—	+ 0·011

Elektrolyt	1 norm. KCl	$^1/_{10}$ norm. $NaOH$	1 norm. $NaOH$
Elektrode 1	—	— 0·058	— 0·152
„ 2	— 0·016	— 0·120	—
„ 3	+ 0·014	+ 0·030	—
„ 4	+ 0·020	—	—

Elektroden 1 und 2 waren gut ausgebildete Kristallamellen von hellgrünlich durchscheinendem Carborund, Elektroden 3 und 4 grosse, besonders schöne Facetten von tiefdunkelblauem, praktisch undurchsichtigem. Die Elektroden waren sämtlich in gleicher Weise (Abätzen mit $HNO_3 | HF$) gereinigt und gewässert.

Da es fast unmöglich sein dürfte, Kristalle von genau gleicher Zusammensetzung und Reinheit zu gewinnen, das Elektrodenmaterial die Richtung des Effekts bestimmt, und absolut reine, völlig farblose Lamellen kaum erhältlich sind, ist es sehr zweifelhaft, ob Untersuchungen an jeweils einzelnen, bestimmten Elektroden bündige Resultate geben werden. Aussichtsreicher erscheint es, an Elektroden aus reinem klarem Diamant Versuche anzustellen. Auch hierüber müssen weitere Untersuchungen Auskunft geben.

6. Besprechung der Ergebnisse.

1. Die mitgeteilten Beobachtungen erlauben zunächst die im Abschn. I aufgeworfenen Fragen wenigstens vorläufig zu beantworten. Wir haben eine Reihe von Elektrodenmaterialien kennengelernt, die keinen BECQUEREL-Effekt zeigen. Bei Wolframbronze scheint auch kein Effekt II. Art aufzutreten. Bei Molybdän, Wolfram und passivem Eisen ist jedenfalls kein Eigeneffekt vorhanden, ihnen werden sich möglicherweise die übrigen passiven Metalle anreihen lassen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass an passiven Elektroden, die in einer grösseren Zahl von Elektrolyten gemessen werden könnten, Effekte II. Art, ähnlich wie am Edelmetall, untersucht werden könnten. Abgesehen hiervon ist das Fehlen eines Eigeneffekts bei passiven Elektroden — im Gegensatz zu Ventilanoden aus demselben Metall — recht bemerkenswert.

Nach den Erfahrungen am Tantal scheint ferner in der Tat eine Überlagerung von Elektrolyteffekten über den Eigeneffekt der Elektrode auftreten zu können. Inwiefern Messungen des ersteren an derartigen Elektroden möglich sein werden, muss die weitere Untersuchung lehren.

Endlich ergibt sich aus den Versuchen an Carborund (und Graphit), dass auch an Elektroden, die zur Erzielung eines Effekts mitbelichtet werden müssen, dessen Grösse wesentlich und charakteristisch durch den Elektrolyt bestimmt sein kann. Bei unseren Carborundlamellen bestimmte das Material wesentlich die Richtung, der Elektrolyt die relative Höhe der Potentialänderung.

2. Darüber hinausgehend erlauben aber die mitgeteilten Ergebnisse eine Reihe von allgemeinen Schlüssen über den BECQUEREL-Effekt. Zunächst zeigt sich wiederum, dass die Effekte I. und II. Art weitgehend wesensverwandte Erscheinungen darstellen. Konnte früher[1]) nur darauf hingewiesen werden, dass beide Arten VOLTA-Effekte darstellen, beide also in prinzipiell gleicher Weise zu messen sind und in ihrem allgemeinen Verhalten, Anklingen, Abklingen, Beeinflussbarkeit usw.[2]), übereinstimmenden Habitus zeigen, so kann nun als beiden gemeinsamer, wichtiger Zug die Änderung des inneren Widerstands bei Bestrahlung angefügt werden.

Von den beiden oben geschilderten Teilerscheinungen des BECQUEREL-Effekts, Änderung des inneren Widerstands (Ω-Effekt) und

[1]) Siehe II. und III. Mitteilung, loc. cit. [2]) Beide Effekte fehlten z. B. an unpolarisierbaren Elektrolyten.

der EMK der Zelle (π-Effekt) erscheint die erstere insofern von grösserem Interesse, als sie direkte Aufschlüsse über das Wesen des Effekts zu geben vermag. Die Anwesenheit des Ω-Effekts erlaubt zunächst mit erheblicher Sicherheit darauf zu schliessen, dass eine gleichzeitig im Licht auftretende Potentialänderung nicht auf gewöhnliche, rein photochemische Veränderungen des Elektrolyten zurückgeht. Denn bei der Verschiebung eines Dunkelgleichgewichts oder Auftreten einer Photolyse wäre ein mehr oder weniger rasches Absinken des scheinbaren Innenwiderstands zu einem konstanten Bruchteil des Dunkelwertes ja kaum verständlich[1]), es könnte sich lediglich der wahre (mit Wechselstrom und Telephon zu messende) Widerstand des Elektrolyten ändern. Derartige Änderungen würden aber im allgemeinen nicht sehr schwer ins Gewicht fallen, da der scheinbare Widerstand unserer Zellen von ganz anderer Grössenordnung ist, als der wahre Elektrolytwiderstand. Der Ω-Effekt kann also ein Kriterium dafür liefern, ob ein beobachteter Photo-Volta-Effekt als echter Becquerel-Effekt oder als Folge photochemischer Umsetzungen im gewöhnlichen Sinne aufzufassen ist.

Die geschilderten Erfahrungen erlauben uns aber auch, ein klares Bild der Verhältnisse an Becquerel-Elektroden I. wie II. Art zu entwerfen. In beiden Fällen muss im Dunkeln an der Elektrode eine Sperrschicht vorliegen, die den so erheblichen scheinbaren Widerstand bedingt. Diese Schicht kann nur eine Gashaut sein, denn die hauchdünne Oxydschicht, die für das Auftreten des Effekts nötig ist, oder die Hülle von adsorbierten Ionen an Platin könnten dem Stromdurchgang keinen derartigen Widerstand entgegensetzen[2]). Wohl aber kann diese Oxydschicht, wie A. Güntherschulze dies in seiner bekannten Theorie der Ventilwirkung angenommen hat, die Gashaut stabilisieren, und mag am Platin die Adsorbierbarkeit der anwesenden Ionen ihre Beständigkeit beeinflussen. Dass derartige Gashäute auch an blanken Platinelektroden bestehen und in ihrer Beständigkeit durch den Elektrolyten beeinflusst werden können, zeigen, unter anderem, Beobachtungen an dem v. Boltonschen Chromoskop, über die der eine von uns (Li.) vor einiger Zeit berichtet hat[3]). Die Lichtemission in diesem

[1]) Es sei denn, dass bei der betreffenden Photolyse wirksame Depolarisatoren in erheblicher Konzentration rasch gebildet würden. [2]) Anders bei dicken, dichten Oxydschichten, wie sie gelegentlich aus *CuO* untersucht wurden; hier kann die Oxydschicht möglicherweise den wesentlichen Teil des Dunkelwiderstands verschulden. Untersuchungen hierüber fehlen. [3]) Akad. Amsterdam Versl. **32**, 642. 1923.

Apparat beruht ja auf einem Durchschlagen einer Gasschicht durch Funken- oder Bogenentladung bei genügend gesteigerter Spannung.

Bei der Bestrahlung wird diese Gasschicht zerstört, durch den Strom in unzureichendem Masse nachgebildet, infolge der veränderten Verhältnisse im Licht durch das Oxyd oder die Adsorptionshülle nicht mehr stabilisiert, der scheinbare Widerstand sinkt also mehr oder weniger stark ab. Überdies wird in der Oxydschicht ein innerer lichtelektrischer Effekt auftreten. Hierdurch wird einerseits das Leitvermögen der Oxydschicht grösser, andererseits ändert sich auch der Potentialsprung Oxyd | Metall. Bei Carborund dürfte im Kristall ein innerer lichtelektrischer Effekt anzunehmen sein, dessen bekannte Beeinflussbarkeit durch Verunreinigungen[1]) das verschiedene Verhalten farbiger und fast farbloser Lamellen erklären könnte. Dass aber gleichzeitig stets auch im Elektrolyten eine Änderung auftritt, lehrt die Tatsache, dass der bestrahlte Elektrolyt die unbelichtete Sperrschicht am Platin zu zerstören vermag.

Der Becquerel-Effekt erscheint danach zum Teil verwandt mit dem von B. Lange[2]) neuerdings experimentell studierten und praktisch benutzten Sperrschichtenphotoeffekt[3]). Aber die Verhältnisse sind hier viel komplizierter und reichhaltiger, als bei Langes trockenen Ketten Metall I | Oxyd | Metall II, bei denen Polarisationserscheinungen, Adsorption, Änderungen in einem Elektrolyten usw. nicht in Frage kommen. Dass der am Becquerel-Effekt beteiligte innere lichtelektrische Effekt in einer Oxydhaut nur ein einziger unter mehreren massgebenden Elektrodenvorgängen bei Bestrahlung ist, lehren unter anderem schon das langsame An- und Abklingen des Effekts an vielen, aber wieder durchaus nicht allen Elektroden.

Eine praktische Folge dieser Komplikationen ist unter anderem, dass unsere Zellen auch normalerweise keine erheblichen Ströme liefern können. Schliesst man z. B. eine der beschriebenen Tantalzellen über einen passenden Widerstand und ein Galvanometer kurz, so beob-

[1]) Vgl. z. B.: B. Gudden, Lichtelektrische Erscheinungen, Berlin 1928.
[2]) B. Lange, Physikal. Z. **31**, 139. 1930. Siehe auch das Referat: Naturw. **19**, 103, 128. 1931. [3]) Die Entdeckung der Änderungen des inneren Widerstands beim Belichten von Becquerel-Zellen machten wir übrigens ganz unabhängig von den Versuchen Langes bereits in den Jahren 1927 bis 1928, sie ist demgemäss in der Dissertation von S. B. Hooghoudt (Groningen 1928) in demselben Umfang wie in unserer viel späteren III. Mitteilung zu finden. Wir hatten damals keine Gründe, einen solchen Effekt zu erwarten.

achtet man beim Belichten momentan einen sehr erheblichen Stromstoss, der aber sofort auf ganz geringe stationäre Werte abfällt. Um Becquerel-Zellen für Stromlieferung zu erhalten, müsste man einen Depolarisator zusetzen. Welcher Art dieser sein müsste, kann allgemein erst nach näherer Erkenntnis der Polarisationsvorgänge ausgesagt werden.

Der Ω-Effekt erscheint nach alledem in vieler Hinsicht als die charakteristischere und primärere Teilerscheinung des Becquerel-Effekts. Die Zerstörung der Gashaut, die lichtelektrische Leitfähigkeit im Oxyd, die veränderte Zusammensetzung der Adsorptionsschicht werden zwangsläufig Potentialänderung mit sich bringen. Ob damit der gesamte π-Effekt zu erklären ist, bleibt mehr als zweifelhaft. Man wird zunächst mit mindestens drei Beiträgen zu dem letzteren rechnen müssen, nämlich 1. den direkten Folgen der Aufhebung der Sperrwirkung, 2. der Potentialänderung an der Grenze Oxyd | Metall und 3. derjenigen an der Grenze Metall | Elektrolyt bzw. Oxyd | Elektrolyt, nachdem ja auch der Elektrolyt im Licht veränderte Eigenschaften zeigt. Schon diese drei Beträge zu trennen, wird nicht ganz leicht sein.

Am einfachsten könnte man die Änderung des Potentialsprunges Metall | Oxyd dadurch isolieren, dass man sie in einer trockenen (Lange-) Zelle misst, die dieselbe Kombination enthält, die in der Becquerel-Zelle als Elektrode dient. Dass diese Änderung im Becquerel-Effekt enthalten ist, lehrt die Tatsache, dass z. B. der Effekt an CuO-Elektroden abhängig ist von der Dicke und dem Träger der Oxydschicht. Der Effekt im Elektrolyten wäre zu fassen, wenn es gelänge, π mit und ohne gleichzeitige Bestrahlung der Elektrode vergleichbar zu messen[1]). Ob dies möglich ist, können wir zur Zeit nicht entscheiden.

Im allgemeinen wird vorerst zu versuchen sein, tiefer in die Erkenntnis der Vorgänge an der Grenze Elektrolyt | Elektrode beim Belichten einzudringen. Bisher kann nur festgestellt werden, dass eine spezifische Eigenart der Becquerel-Elektroden in ihrer Reaktion auf bestimmte Änderungen im Elektrolyt nicht zu bestehen scheint. Zu den Elektroden, die starke und charakteristische Effekte geben, gehören ebenso gut solche, die prompt und regelmässig auf Oxydantia und Reduktiva ansprechen (*Pt*, *Ta*), wie z. B. Carborundelektroden,

[1]) Vielleicht auch durch Messungen des Effekts in verschiedenen Spektralbereichen.

deren Potential vollkommen unempfindlich gegen Oxydations-Reduktionsverschiebungen ist. Das Potential fast aller bisher benutzten Elektroden wird vom p_H des Elektrolyten beeinflusst. Während aber Wolframbronze und Wolfram sehr gut als Umschlagselektroden bei azidimetrischer Titration dienen können, aber keinen Effekt zeigen, trifft man bei Platin und Carborund denselben charakteristisch an. Es ist natürlich möglich, dass die Vorgänge wesentlich verwickelter sind, als oben ins Auge gefasst wurde, dass sie auch an verschiedenen Elektroden verschiedenen Charakters sein können. Ein weiteres Vordringen dürfte unseres Erachtens zu erzielen sein durch experimentelle Untersuchungen des Einflusses der Strahlung auf die Passivität, Zersetzungsspannung und vor allem auf die Überspannung bei den verschiedenen Elektrolyten und Elektroden. Über Versuche in diesen Richtungen hoffen wir in späteren Mitteilungen berichten zu können.

Groningen, Anorg. u. physikal.-chem. Laborat. d. Rijks Universiteit.

Theorie und Methodik der Elektronenröhrenpotentiometer zur Messung elektromotorischer Kräfte. III[1]).

Von

Friedrich Müller.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 6. 31.)

Diskussion der theoretischen Grundlagen und konstruktiven Ausführungen von Röhrenapparaturen zur Messung elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit sehr kleiner Elektrodenkapazität bzw. abnorm hohen inneren Widerständen.

Einleitung.

Die Elektronenröhre ist, weil sie auf Grund ihrer Charakteristik je nach den gewählten Schaltungen und Betriebsbedingungen als Sender, Gleichrichter oder Verstärker verwendet werden kann, und weil sie praktisch trägheitslos auf angelegte Steuerspannungen anspricht, vielseitig in die elektrische Messtechnik eingeführt worden[2]). Man hat sie insbesondere in den letzten Jahren in steigendem Masse zur Messung und Verstärkung kleiner Gleichspannungen, vor allem zur Messung elektromotorischer Kräfte galvanischer Elemente herangezogen[3]). Es hat sich dabei aber gezeigt, dass sich mit solchen Apparaturen — „Röhrenpotentiometern" — in besonderen Fällen nur unter sorgfältigster Berücksichtigung aller zu beachtenden Faktoren einwandfreie Ergebnisse erzielen lassen. Diese Fälle liegen dann vor, wenn entweder schon ein sehr kleiner Energieaustausch zwischen zu messender Zelle und Messgerät den Zustand der Zelle verändert, d. h. also, wenn bereits sehr kleine, die Zelle durchfliessende Ströme wegen der kleinen Kapazität des Elektrodensystems eine das Resultat fälschende Polarisation hervorrufen, oder wenn die zu messende Zelle einen so hohen inneren Widerstand hat, dass bereits sehr kleine, in der Messanordnung fliessende Ströme infolge des am Widerstand resultierenden Spannungsabfalls Messfehler bedingen. Gerade solche Fälle sind es aber, die in der modernen physikalisch-chemischen For-

---

[1]) I. Mitteilung: Z. Elektrochem. **36**, 923. 1930. II. Mitteilung: Z. angew. Ch. 1931 (im Druck). [2]) Einen guten Überblick über die Mannigfaltigkeit der Anwendungsgebiete unter Diskussion der theoretischen Grundlagen gibt die ausführliche Abhandlung von Scheminzky (Handb. d. biol. Arbeitsmethoden, Abt. III, Teil A, Heft 6. 1928). [3]) Vgl. Anm. 1.

schung von wesentlicher Bedeutung sind und zum Teil überhaupt erst einwandfrei bearbeitet und ausgewertet werden können, wenn eine gut durchgebildete, möglichst elektrostatisch arbeitende Messapparatur zur Verfügung steht, welche auch dann nicht versagt, wenn die zu messende Zelle abnorm hohe innere Widerstände aufweist. Als einige wenige Beispiele seien erwähnt: die Messung minimaler lichtelektrischer Ströme (also eine Gleichstromverstärkung, die aber dadurch, dass man den zu messenden Strom über einen definierten Hochohmwiderstand leitet und den Spannungsabfall an dessen Enden verstärkt, zu einer Gleichspannungsmessung wird), die Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten in völlig wasserfreien Elektrolyten, die Messung von Potentialen mit Hilfe der Glaselektrode, ferner die zahlreichen Fälle, wo die zu messenden Elektrodensysteme eine aussergewöhnlich kleine Kapazität haben (hierher gehören z. B. auch die wichtigen elektrobiologischen Messungen) usw.

Theoretische Grundlagen.

Alle mit Hilfe der Elektronenröhre durchgeführten Gleichspannungsmessungen lassen sich im Prinzip darauf zurückführen, dass (siehe Fig. 1) die unbekannte Spannung E_x zwischen Gitter und Heizfaden der Elektronenröhre gelegt und aus der resultierenden Anodenstromänderung ∂I_A — die in erster Linie von der Steilheit der Röhre $\frac{\partial I_A}{\partial E_x}$ abhängig ist — auf die Grösse von E_x zurückgeschlossen wird.

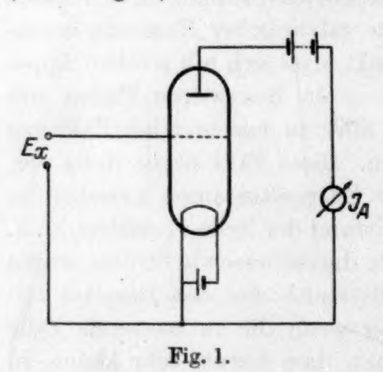


Fig. 1.

Um nun elektromotorische Kräfte in den in der Einleitung hervorgehobenen Sonderfällen einwandfrei messen zu können, muss zunächst die grundlegende Forderung erfüllt sein, dass der im Gitterkreis (und damit auch in der zu messenden Zelle) fliessende Strom gleich Null oder wenigstens so klein wird, dass dadurch die Messgenauigkeit nicht beeinträchtigt wird. Man muss daher zunächst für die verwendete Röhre sowohl eine $\frac{\partial I_A}{\partial E_G}$ - wie auch $\frac{\partial I_G}{\partial E_G}$ -Kennlinie aufnehmen und insbesondere die Veränderlichkeit der

ersteren durch einen im Gitterstromkreis liegenden hohen Widerstand diskutieren. Da auf die Bedeutung dieser grundlegenden Verhältnisse schon mehrfach hingewiesen worden ist[1]), so sollen hier nur noch einige Ergänzungen erörtert werden (die Bezeichnungsweise ist die übliche: I_A, I_H, I_G Anoden- bzw. Heiz- bzw. Gitterstrom, E_A, E_H, E_G die entsprechenden Spannungen; die übrigen Bezeichnungen werden an den betreffenden Stellen erläutert). Zum besseren Verständnis seien die typischen Arbeitskennlinien Gitterstrom/Gitterspannung und

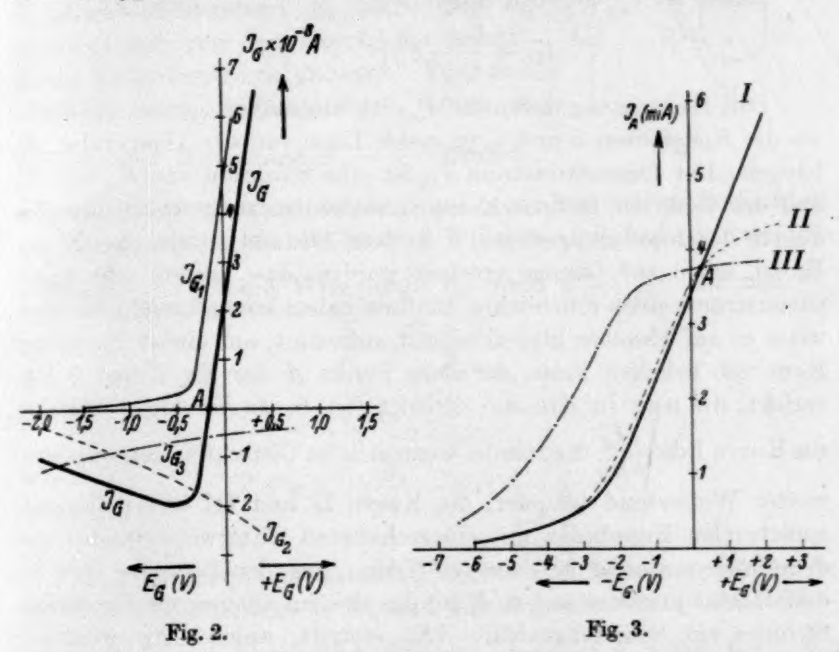


Fig. 2. Fig. 3.

Anodenstrom/Gitterspannung hier nochmals gebracht. Fig. 2 zeigt eine $\frac{\partial I_G}{\partial E_G}$-Kurve einer Röhre, Fig. 3 eine $\frac{\partial I_A}{\partial E_G}$-Kennlinie ohne und mit Hochohmwiderständen im Gitterkreis. Das Kurvenbild der Fig. 2 zeigt die Zusammensetzung des Gitterstromes I_G aus dem Elektronengitterstrom I_{G_1}, dem Ionengitterstrom I_{G_2} und dem „Kriechstrom" I_{G_3}, der durch mangelnde Isolation von Röhrensockel und Zuleitungen zustande kommt. Bezeichnet man den Isolationswiderstand zwischen Gitter und Kathode mit r_1, denjenigen zwischen Gitter und Anode

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 451.

mit r_2, so ist der Kriechstrom zwischen Gitter und Kathode gegeben durch

$$-\frac{E_G}{r_1},$$

derjenige zwischen Anode und Gitter (wofür die Anodenspannung–Gitterspannung massgebend ist), durch

$$\frac{E_A - E_G}{r_2}.$$

Daher ist I_{G_3} gegeben durch

$$I_{G_3} = \frac{E_A}{r_2} - E_G\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right).$$

Der Elektronengitterstrom I_{G_1} ist angenähert gleich $i_0 \cdot e^{k \cdot E_G}$, wo die Konstanten k und i_0 in erster Linie von der Temperatur abhängen. Der Ionengitterstrom I_{G_2} ist eine Funktion von E_G und E_A und der Güte des Röhrenvakuums, ausserdem steigt er mit der Zunahme des Ionisierungsweges, d. h. dem Abstand Gitter–Anode, an. Es ist schon zur Genüge erörtert worden, dass bereits sehr kleine Gitterströme einen erheblichen Einfluss haben können, und dass man, wenn es auf absolute Stromlosigkeit ankommt, auf einem Punkt der Kennlinie arbeiten muss, der dem Punkt A der Fig. 2 und 3 entspricht, da nur in diesem Punkt $I_G = 0$. In der Fig. 3 bedeutet die Kurve I die $\frac{\partial I_A}{\partial E_G}$-Kennlinie, wenn sich im Gitterkreis kein nennenswerter Widerstand befindet, die Kurve II und III zeigen die entsprechenden Kennlinien mit eingeschalteten Gitterwiderständen von der Grössenordnung 10^6 bzw. 10^8 Ohm. Aus der Tatsache, dass an den Hochohmwiderständen R infolge des im Gitterkreis fliessenden Stromes ein Spannungsabfall ΔE_G eintritt, welcher die wirksame Gittervorspannung ändert und damit die Anodenkennlinie verzerrt, ergibt sich bekanntlich eine einfache und elegante Methode zur indirekten Messung von Gitterströmen auf Grund der Beziehung

$$I_G = \frac{\Delta E_G}{R}.$$

Die Kurven I, II und III schneiden sich im Punkt A. Trennt man das Gitter unmittelbar an der Röhre vom Gitterkreis ab, arbeitet man also bei dem sogenannten „freien Gitter", so verhält sich jetzt dieses abgetrennte Gitter so, als ob ein praktisch unendlich grosser Widerstand als Nebenschluss gegen den Heizdraht vorhanden wäre. Bei „freiem" Gitter, also bei $R = \infty$, stellt sich diejenige Gitterspan-

nung ein, die dem Gitterstrom $I_G = 0$, also dem Punkt A der Kurven entspricht. Dies lässt sich experimentell leicht bestätigen. Dabei hängt die Lage dieser Gitterspannung, die mit E_{G_R} („freies" oder „Ruhepotential" des Gitters) bezeichnet sei, ausser von den Konstanten der Röhre in erster Linie von I_H und I_A ab. Schliesst man das Gitter über einen Widerstand R_1 wieder an den Heizfaden an, so bildet die Strecke Gitter—Kathode einen Nebenschlusswiderstand R_2 (siehe Fig. 4), dessen Grösse von dem Betrag der geschilderten Teilgitterströme abhängt. Von dem Verhältnis dieses Widerstands R_2 (öfters als differentieller Widerstand $R_G = \frac{\partial E_G}{\partial I_G}$ bezeichnet) zum Messwiderstand R_1 hängt in erster Linie die Empfindlichkeit der Messanordnung ab. Sie ist ohne Widerstand R_1 bedingt durch die Steilheit $S = \frac{\partial I_A}{\partial E_G}$, mit Widerstand R_1 durch $S' = \frac{\partial I_A}{\partial E'_G}$. Da nun:

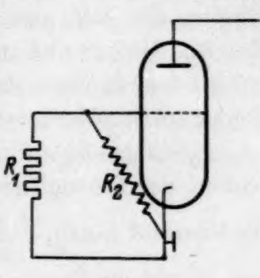


Fig. 4.

$$\frac{E'_G}{E_G} = \frac{R_2 + R_1}{R_2}$$

und

$$\frac{S'}{S} = \frac{\partial E_G}{\partial E'_G},$$

so wird

$$S' = S \cdot \frac{R_2}{R_1 + R_2} = S \cdot \frac{1}{1 + \frac{R_1}{R_2}}.$$

Wie besonders von JAEGER[1]) nachdrücklich betont worden ist (siehe auch RASMUSSEN[2])), ist also mit eingeschaltetem Gitterwiderstand R_1 S' nur dann gleich S, wenn $\frac{R_1}{R_2} = 0$, d. h. wenn $R_2\,(= R_G)$ gross gegen R_1 ist. S' kann sogar grösser werden als S, wenn $\frac{R_1}{R_2} > 0$, d. h. wenn R_2 negativ ist. Von einem „negativen Widerstand" spricht man bekanntlich, wenn mit zunehmender Spannung der Strom kleiner wird ($R_2 = R_G = \frac{\partial E_G}{\partial I_G}$, siehe den entsprechenden Kurventeil der Fig. 2, wo für grössere negative Werte von E_G diese Bedingung erfüllt ist[3])).

1) JAEGER, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. **2**, 325. 1922. 2) RASMUSSEN, Ann. Physik (5) **2**, 357. 1929. 3) Labil wird die Anordnung (siehe BARKHAUSEN, Elektronenröhren, Bd. I, S. 136), wenn $\frac{R_1}{R_2} < -1$, also S' negativ wird.

Für alle Fälle, in denen R_G positiv und nicht mehr gross gegenüber R_1 ist, ist S' kleiner als S, also die Empfindlichkeit der Anordnung mit Widerstand im Gitterkreis kleiner als ohne solchen.

Es folgt aus diesen Überlegungen, dass zur Erfüllung der Bedingung $S' = S\, R_G$ gross gegen R_1 sein muss (wenn wir zunächst nur die Empfindlichkeit diskutieren und davon absehen, dass der Gitterstrom infolge des am Widerstand R_1 hervorgerufenen Spannungsabfalls einen Fehler in der Messgenauigkeit verursacht, siehe unten).

$I_G = I_{G_1} + I_{G_2} + I_{G_3}$ muss also so klein wie möglich gehalten werden. Nimmt der Ionengitterstrom I_{G_2} messbare Werte an, so kommt noch erschwerend hinzu, dass sich der durch ihn bedingte Widerstand $\frac{\partial E_G}{\partial I_{G_2}}$ von Punkt zu Punkt der Kennlinie ändert.

I_{G_1} lässt sich durch entsprechende Wahl der Gittervorspannung praktisch zum Verschwinden bringen, I_{G_2} durch möglichst hohes Evakuieren der Röhre und durch Herabdrücken der Anodenspannung unter die Ionisationsspannung, d. h. unter den Wert, bei welchem die Elektronen zur Ionisierung der Gasmoleküle befähigt werden (Hausser, Jaeger und Vahle[1])). Diese Massnahme würde illusorisch werden, wenn es nicht gleichzeitig gelänge, die Isolation des Sockels und der Zuleitungen, die bei normalen Röhren in der Grössenordnung 10^7 bis 10^9 Ohm liegt, so zu verbessern, dass auch der Kriech- (Isolations-) strom I_{G_3} nur noch zu vernachlässigende Werte annimmt. Für die Apparaturen, die sich auf Grund dieser theoretischen Überlegungen zur Gleichstrom- und Gleichspannungsverstärkung herausgebildet haben, sind bisher in der Hauptsache — abgesehen von älteren Typen — folgende Röhren verwendet worden: als Schirmgitterröhren die sogenannte Röntgendosismesserröhre[2]), die T 113 (Osram[3])) und die amerikanische UX 222[4]), als Einfachgitterröhren die sogenannte „Elektrometertriode 4060" (Philips[5])) und die Marconi-Röhre DEV. Neuerdings wird auch von der General Electric Company eine solche hochisolierte Röhre herausgebracht (Hinweis bei Greville[5])). Alle

---

1) Hausser, Jaeger und Vahle, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. **2**, 325. 1922. 2) Vgl. Anm. 1. 3) Siehe Jaeger, Helios **37**, 2. 1931. 4) Siehe z. B. Stadie, J. biol. Ch. **83**, 477. 1929. Nottingham, J. Franklin Inst. **209**, 287. 1930. Fosbinder, J. physical Chem. **34**, 1298. 1930. Dubois, J. biol. Ch. **88**, 729. 1930. 5) Aten, Chem. Weekbl. **26**, 426. 1929. Harrison, J. chem. Soc. London **1930**, 1528. Courtines und Geloso, J. Chim. physique **27**, 54. 1930. Greville und MacLagan, Trans. Farad. Soc. **27**, 210. 1931.

diese Röhren, die eine gesonderte Gitter- bzw. Steuergitterzuführung haben, besitzen einen Isolationswert Gitter—Kathode von der Grössenordnung 10^{12} bis 10^{14} Ohm. Bei der für meine Messungen verwandten Marconi DEV ist auch die Anode seitlich herausgeführt, die Gitter-Kathodenkapazität beträgt zudem nur etwa 1 cm. Den Isolationswert kann man übrigens aus der Entladezeit eines mit dem Gitter verbundenen aufgeladenen Elektrometers bei geerdeter Anoden- und Heizdrahtzuführung messen. Die Röhren sind höchst evakuiert, die Schirmgitterröhren und die Type 4060 arbeiten ausserdem bei sehr niedrigen Anodenspannungen bis herab zu 6 Volt.

Da es bei der von mir gewählten Schaltung mit einigen Schwierigkeiten verknüpft ist, den Punkt des „freien Gitterpotentials" wegen seiner Abhängigkeit von der Spannung des Raumladegitters bei Verwendung von Doppelgitterröhren aufrecht zu erhalten (Untersuchungen darüber sind noch im Gange), verwendete ich für meine Messungen zunächst eine Marconi-Röhre DEV mit sehr gutem Erfolg. Diese Röhre zeigt bei einer Anodenspannung von 40 Volt die Charakteristik der Fig. 5, wobei in Analogie zu Fig. 3 Kurve I ohne R_1, die Kurven II, III und IV mit $R_1 = 5 \cdot 10^6$ bzw. 10^8 bzw. 10^9 Ohm aufgenommen sind. Der Unterschied gegen die statischen bzw. dynamischen Kennlinien der Fig. 3 ist in die Augen springend: bis zum Punkt A des freien Gitterpotentials fallen von negativen Gitterspannungen an die Kurven mit und ohne R_1 bis zu Werten von $R = 1000$ Megohm hinauf völlig zusammen, tritt also trotz des hohen Widerstands kein Spannungsabfall ein. Erst wenn man zu Widerständen von der Grössenordnung 10^{10} Ohm übergeht, erfolgt in einem begrenzten Gebiet ein Spannungsabfall von etwa 0·1 Volt, was dort einem Gitterstrom von etwa $1 \cdot 10^{-11}$ Amp. entspricht.

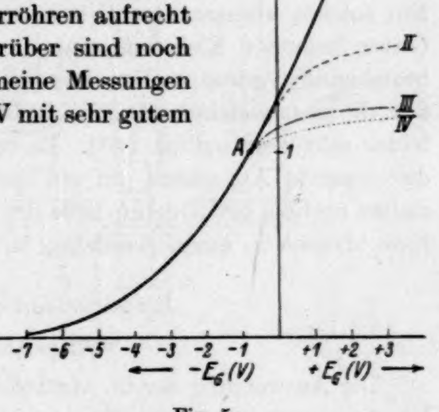


Fig. 5.

Der Verlauf dieser Arbeitskennlinie bietet eine Gewähr für die Erzielung richtiger Messresultate, wenn man dafür sorgt, dass die Isolation des gesamten übrigen „gefährdeten" Gitterkreises ebenfalls

entsprechend hoch ist. Aus der Kennlinie ist weiterhin die wichtige Tatsache direkt abzulesen, dass auch in einem Arbeitspunkt, der einer negativeren Gitterspannung als E_{G_R} entspricht, bis zu Widerständen von 1000 Megohm hinauf die Steilheit und damit die Empfindlichkeit dieselbe ist wie ohne Gitterwiderstand! Dies scheint zwar z. B. bei der Elektrometertriode 4060 auch der Fall zu sein, doch ist die Steilheit der letzteren nur etwa $3 \cdot 10^{-5}$ Amp./Volt, die der DEV etwa $0{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$ Amp./Volt, so dass man bei Verwendung der DEV mit einem weniger stromempfindlichen Anzeigeinstrument im Anodenkreis auskommt, bzw. bei gleichempfindlichen Instrumenten eine höhere Messgenauigkeit erzielen kann.

Wenn man den dem „freien Gitterpotential" E_{G_R} entsprechenden Wert der Anodenkennlinie als Arbeitspunkt wählt, so muss man die Lage dieses Punktes zunächst durch Abtrennen des Gitters ermitteln. Ein solches abgetrenntes Gitter und ebenso das aus der einen am Gitter liegenden Elektrode einer hochohmigen Zelle und dem Gitter bestehende System stellen nun eine sehr empfindliche Anordnung dar, die gegen elektrostatische Induktion und influenzierte Wechselfelder sehr empfindlich ist[1]). Es erweist sich daher als notwendig, die gesamte Apparatur auf ein geerdetes „Äquipotentialblech" zu stellen und die gefährdeten Teile des hochohmigen Gitterkreises durch Einschliessen in einen geerdeten Metallkasten abzuschirmen.

Experimenteller Teil.

Allgemeines.

Die Auswertung der im vorstehenden geschilderten theoretischen Überlegungen führte zur Konstruktion eines Röhrenpotentiometers, das sich aus meiner ersten Veröffentlichung[2]) weiter entwickelt hat und — obwohl unabhängig davon durchgebildet — abgesehen von einigen Änderungen auf einem ähnlichen Prinzip wie die Apparaturen z. B. von NOTTINGHAM[3]) beruht. Die schematische Schaltung geht aus Fig. 6 hervor. Der rechts liegende Teil K dient zur Kompensation des Anodenstromes zwecks Erhöhung der Empfindlichkeit, als Kom-

---

[1]) Diskussion dieser Erscheinungen siehe z. B.: GREINACHER, Z. Physik **11**, 239, 379. 1929. Ionen und Elektronen. 1924. ORTNER und STETTER, Ber. Wien. Akad. **137**, IIa, 667. 1928. DU PREL, Ann. Physique (4) **70**, 199. 1923. WYNN-WILLIAMS, Phil. Mag. (7) **6**, 324. 1928. v. ARDENNE, Verstärkermesstechnik, S. 203. 1929. [2]) Z. Elektrochem. **36**, 931, 1930. [3]) NOTTINGHAM, J. Franklin Inst. **209**, 287. 1930.

pensationsbatterie wird die Heizbatterie verwendet[1]). G_1, G_2 und W_{G_2} haben dieselbe Bedeutung wie in der ersten Veröffentlichung[2]). Der Kompensationswiderstand W_K ist zwecks grösserer Konstanz aus einem passenden Satz fester Drahtwiderstände („filos“) zusammengesetzt, zur Feinregulierung dient ein guter variabler 50-Ohm-Widerstand. Die Röhre DEV wird mit einer Anodenspannung von 40 Volt und einer Heizspannung von 3 Volt (Heizstrom = 0·2 Amp.) betrieben. Der Heizwiderstand R_H (ausgesuchter regulierbarer Widerstand von 6 Ohm) wird zunächst auf die richtige Stellung einreguliert und dann der Kontakt festgelötet. Als Heizbatterie dient ein 4-Volt-Akkumulator sehr grosser Kapazität, als Anodenbatterie ein Satz Akkumu-

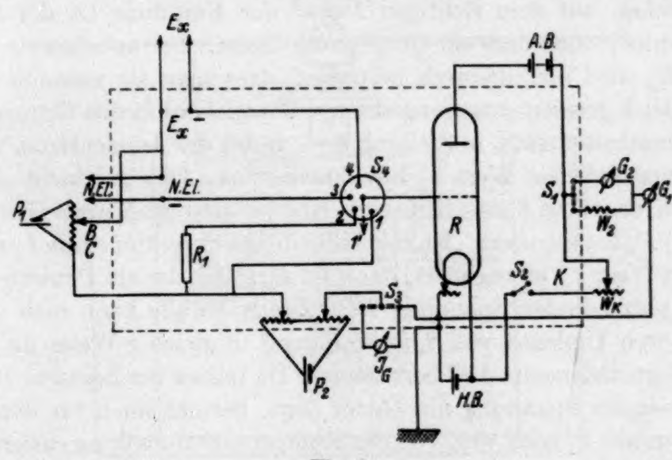


Fig. 6.

latorenblocks „Varta“ von entsprechend grosser Kapazität. Die Ausführung des für das einwandfreie Funktionieren der Anordnung sehr wichtigen Schalters S_4 wird weiter unten beschrieben.

Die **Arbeitsweise** ist nun folgende: Nach dem Einbrennen der Röhre wird der Kontakt des Schalters S_4 in eine etwa durch 1′ bezeichnete Stellung gebracht. Das Gitter liegt jetzt frei, und G_1 zeigt den dem freien Gitterpotential entsprechenden Wert von I_{A_1} an, der durch Betätigung der Schalter S_1 und S_2 und Regulieren von W_K auf einen entsprechenden Nullwert festgelegt wird. Nach Ausschalten von S_2 und Umlegen von S_1 bringt man jetzt S_4 auf Stellung 1 und

[1]) Siehe z. B. Berl, Herbert und Wahlig, Chem. Fabr. 3, 446. 1930.

[2]) Vgl. Anm. 2, S. 458.

reguliert mit Hilfe des Potentiometers P_2 (ein Akkumulator mit zwei guten Radiopotentiometern von 600 und 50 Ohm) I_A wieder auf denselben Wert wie vorher ein. Jetzt befindet man sich wieder auf dem richtigen Arbeitspunkt der Kennlinie, nur ist das Gitter nicht mehr abgetrennt und daher weniger durch äussere Einflüsse (siehe oben) beeinflussbar. Zur Kontrolle, ob wirklich kein Gitterstrom fliesst, schaltet man in den Gitterkreis den Hochohmwiderstand R_1 durch Umlegen des Schalters S_4 auf Stellung 2 ein, wodurch sich der Wert des Anodenstromes auch nach Kompensation in G_2 nicht ändern darf. Dieser Wert muss also völlig unverändert bleiben, wenn man S_4 nacheinander in die Stellungen 1', 1 und 2 bringt; erst auf diese Weise ist man sicher, auf dem richtigen Punkt der Kennlinie (A der Fig. 5) zu arbeiten, ohne dass ein Gitterstrom fliesst. Die unbekannte Spannung E_x wird nun dadurch bestimmt, dass man sie zusammen mit einer gleich grossen entgegengesetzten Vorzeichens in den Gitterstromkreis einschaltet — S_4 in Stellung 4 —, wobei der Anodenstrom wieder den ursprünglichen Wert I_{A_1} annehmen muss. Dies geschieht einfach dadurch, dass man E_x mit Hilfe eines Kompensationsapparats (Potentiometers) P_1 kompensiert. Ist mit Hilfe dieses Potentiometers I_A wieder auf den Wert I_{A_1} einreguliert, dann ist E_x gleich der am Potentiometer direkt abzulesenden Spannung BC. Zur Kontrolle kann man vorher noch durch Umlegen von S_4 in Stellung 3 in gleicher Weise die EMK eines Normalelements NEl bestimmen. Da immer der negative Pol der zu messenden Spannung am Gitter liegt, besteht auch für den Fall, dass man mit P_1 noch weit von der Kompensationsstellung entfernt ist, keine Gefahr, dass ein merklicher Gitterstrom fliesst (siehe Fig. 5).

Die hier ausführlich beschriebenen Schaltmanipulationen sind praktisch mit wenigen Handgriffen in kürzester Zeit auszuführen.

Einzelheiten der Apparatur.

Als Hochohmwiderstände standen mir die von Siemens & Halske A.G. für den Röntgendosismesser (nach Jaeger) entwickelten vorzüglichen Siliciumwiderstände in der Grössenordnung 10^8, 10^9 und 10^{10} Ohm zur Verfügung [bestehend aus einer auf Glas- oder Quarzröhren durch Zersetzung von Siliciumwasserstoff aufgebrachten dünnen Siliciumschicht[1])].

---

[1]) Ich verdanke die Beschaffung dieser Widerstände ebenso wie die des nachstehend beschriebenen Schalters, des Abschirmkastens und der hochisolierten Kabel nach einer Anregung von Herrn Dr. Jaeger der Liebenswürdigkeit des Herrn Oefele der Siemens-Reiniger-Veifa-A.G., der medizinischen Abteilung des Wernerwerkes M und des Kabelwerkes der Siemens & Halske A.G., wofür auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

Alle in Fig. 6 innerhalb der gestrichelt gezeichneten Linie liegenden Schaltelemente, Klemmen und Zuleitungen befinden sich innerhalb eines gestanzten Kastens aus 2 mm starkem Eisenblech, durch dessen abnehmbaren Deckel oben lediglich der verlängerte Drehknopf des Schalters S_4 und ein Thermometer herausragen. Unmittelbar neben der Röhre befindet sich ein Gefäss mit einem Trockenmittel. Das Metallgehäuse des Kastens ist geerdet, die Anschlussklemmen bzw. Buchsen sind mittels Trolyt vom Gehäuse isoliert, mit Ausnahme aller Anschlussstellen des gefährdeten Teils des Gitterkreises, welche sämtlich Bernsteinisolation besitzen.

Am schwierigsten ist die Durchbildung des Schalters S_4, für den bei den entsprechenden Veröffentlichungen[1]) eine ganze Reihe von Vorschlägen gemacht

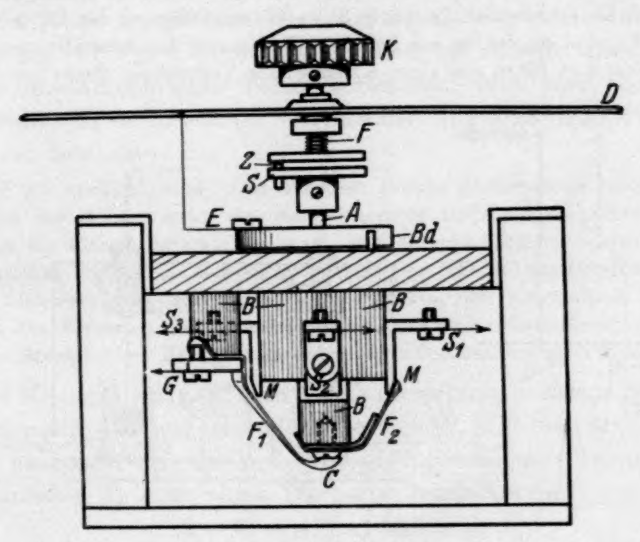


Fig. 7.

worden ist. Die Konstruktion meines Schalters[2]) geht aus der schematischen Zeichnung von Fig. 7 hervor. Die einzelnen Kontakte S_1 bis S_4 sind mit Bernstein *B* von der geerdeten — an der Achse *A* befindet sich ein kleiner Metallwürfel, der dauernd an dem elastischen Metallband *Bd* anliegt; das letztere ist durch *E* mit dem geerdeten Gehäuse *D* verbunden — Drehachse *A* isoliert. Bei *G* wird das Gitter — ebenfalls mit Bernstein isoliert — angeschlossen und durch die bei *C* fest aufliegende Schleiffeder F_1 verbunden. Die Verbindung zwischen Gitter und den Kontakten 1 bis 4 wird mittels der Schleiffeder F_2 hergestellt, die an den abgeschrägten Messingstützen *M* so weich aufliegt und sich so reibungslos von einem Kontakt zum anderen verschieben lässt, dass beim Umschalten die so oft beobachteten

[1]) Du Bois, J. biol. Ch. 88, 735. 1930. Nottingham, J. Franklin Inst. 209, 346. 1930. Greville und MacLagan, Trans. Farad. Soc. 27, 214. 1931. [2]) Vgl. Anm. 1, S. 460.

störenden Stösse im Galvanometerausschlag nicht auftreten. Der Schalter wird von aussen mittels des Drehknopfes K bedient, welcher an seiner Achse einen Zapfen Z trägt, der beim Aufsetzen des Gehäusedeckels D durch Vermittlung der Feder F in eine Nut in der Scheibe S der unteren Drehachse eingreift und dadurch die letztere mitnimmt.

Die Zuleitung von der Anschlussklemme E_x am Metallgehäuse der Apparatur nach dem negativen Pol der zu messenden Zelle, ein eventuell auf diesem Wege liegender Schalter und schliesslich die Zelle selbst müssen natürlich bei hochohmigen Zellen ebenfalls hochisoliert und auch abgeschirmt sein, eine Forderung, die apparativ nicht immer einfach zu lösen ist. Will man z. B. (Fig. 8a) abwechselnd zwei Einzelelektroden E_1 und E_2 mit einer gemeinsamen Normalelektrode verbinden, so hat sich die schematisch skizzierte Schalterausführung der Fig. 8 bewährt. E_{x1} und E_{x2} sind die beiden mit Bernstein B isolierten Anschlussklemmen des Gehäuses. Von dort führt von einer Klemme eine Verbindung direkt zur Normal-

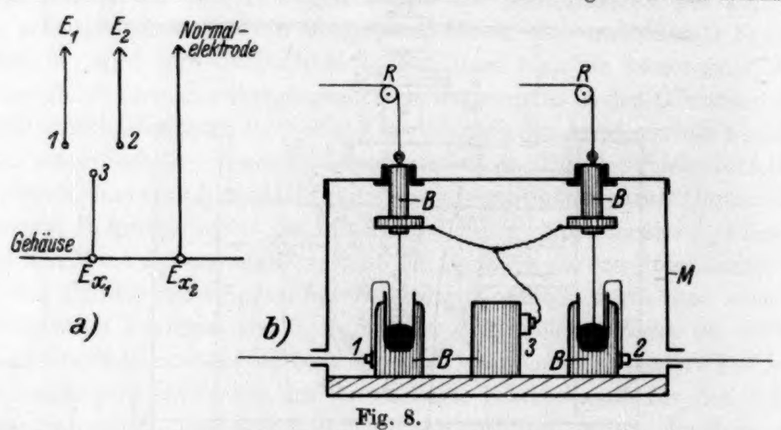


Fig. 8.

elektrode, die andere zum Kontakt 3 des Schalters. Die Wirkungsweise des Schalters ist aus der Figur ohne weiteres ersichtlich. Man kann ihn aus beliebiger Entfernung mit Hilfe der über die Rollen R laufenden Schnuren bedienen, was zur Vermeidung eventueller Hand- oder Körperkapazitäten vorteilhaft ist. Normalerweise sind die Zuführungen (Platin) zu den Kontakten 1 und 2 aus dem Quecksilber herausgezogen (Anschlag). Senkt man die Zuführung zu 1, so ist die betreffende Anschlussklemme E_x des Röhrenpotentiometers mit E_1 verbunden, bei entsprechender Bedienung die Zuführung zu 2 mit E_2. Der ganze Schalter ist in einem kleinen geerdeten Metallkästchen M mit abnehmbarem Deckel untergebracht. Die Isolation ist durchgängig mit Bernstein B ausgeführt.

Die Zuleitungen zur Zelle hat man oft so ausgebildet, dass man in der Achse geerdeter Metallrohre den Draht mit Hilfe von kleinen Stützen aus hochisoliertem Material festhielt. Diese Metallrohre haben den Nachteil, dass sie — selbst unter Zwischenschaltung beweglicher Kupplungen — zu starr sind. Ich verwendete deshalb das für den erwähnten Röntgendosismesser[1]) von Siemens gelieferte höchst-

[1]) Vgl. Anm. 1, S. 460.

isolierte Paragummikabel, welches mit einer eingeflochtenen doppelten Metallgewebehülle zur Abschirmung geliefert wird. Diese Metallhülle kann man zur Erdung direkt an das Gehäuse anschliessen.

Für die Isolation und eventuelle Abschirmung der zu messenden Elektrode lassen sich keine allgemeinen Vorschriften angeben, da diese je nach der Art des zu messenden Elektrodensystems von Fall zu Fall verschieden sein werden.

Die beschriebene Schaltung und Ausführung des Röhrenpotentiometers lässt sich für viele Fälle vereinfachen, wenn man an Stelle des Potentiometers P_2 als feste Gittervorspannung ein Normalelement einschaltet. Der Arbeitspunkt liegt dann für die verwendete Röhre DEV bei einem etwas negativeren Wert von E_G als E_{G_R}, doch sind damit, wie sich aus der Fig. 5 direkt ablesen lässt, bis zu sehr hohen Widerständen hinauf noch keine Fehler verbunden. Man kann dann auch den Schalter S_4 entsprechend vereinfachen und benötigt für ihn nur noch zwei Kontakte.

Hier sei erwähnt, dass man mit dem Röhrenpotentiometer natürlich alle Kennlinien der Röhren unter den verschiedensten Bedingungen aufnehmen und alle Daten der Röhren untersuchen kann. Man braucht dazu nur (siehe Fig. 6) S_4 in Stellung 3 zu bringen, die Normalelementklemmen *NEl* und das Potentiometer P_2 kurz zu schliessen und kann dann P_1 als variable Gittervorspannung benutzen. Zwischen den Klemmen des Normalelements lassen sich entsprechende Hochohmwiderstände einschalten. Bei I_G lassen sich grössere Gitterströme auch direkt ablesen.

Die Messgenauigkeit bei der Untersuchung hochohmiger Zellen ergibt sich offenbar aus folgender Überlegung: Will man als Differenz von zu messender Spannung E_x und gegengeschalteter Spannung am Potentiometer E_p noch einen Wert von beispielsweise

$$E_x - E_p = \Delta E = 1 \text{ Millivolt}$$

messen, so ist zu fragen, in welcher Grössenordnung ein bestimmter Gitterstrom I_G bei einem bestimmten Widerstand der Zelle R_1 liegen darf, um keinen Einfluss auf das Messresultat zu haben (der Widerstand des Potentiometers ist hier zu vernachlässigen). Da

$$\Delta E = I_G \cdot R_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Volt},$$

so ist für $I_G = 10^{-11}$ Amp.:

$$R_1 = 10^8 \text{ Ohm}.$$

Beträgt umgekehrt der Zellenwiderstand nur 10^6 Ohm, dann ruft erst ein Gitterstrom von der Grössenordnung 10^{-9} Amp. einen Spannungsabfall von 1 Millivolt hervor.

Die Empfindlichkeit hängt in erster Linie von der Steilheit der Röhre und der Stromempfindlichkeit des Anodenstrominstruments ab. Liegt die Steilheit der Röhre $S = \frac{\partial I_A}{\partial E_G}$ in der Grössenordnung

10^{-3} Amp./Volt, so wird theoretisch ein spitzengelagertes Zeigerinstrument von der Stromempfindlichkeit 10^{-7} Amp. pro Teilstrich die Bestimmung von 0·1 Millivolt zulassen; geht man zu empfindlicheren Instrumenten über, so erfolgt eine entsprechende Steigerung. Doch ist bekannt und oft erörtert worden, dass hier sehr bald eine Grenze gezogen wird, zunächst durch Schwankungen der Batteriespannungen[1]), auch der Temperatur (bei der Heizspannung ist zu beachten, dass der Temperaturkoeffizient der Spannung eines Akkumulators etwa $4 \cdot 10^{-4}$ Volt beträgt[2])) und anderes. Prinzipiell findet die Messgenauigkeit eine Grenze an dem Auftreten des Funkel-[3]) und Schrot-Effekts[4]). An dieser Grenze kann man also nicht durch Benutzung stromempfindlicherer Instrumente weiter kommen (Diskussion der Empfindlichkeitssteigerung durch Kompensation siehe Schottky[5])). Praktisch ist man gar nicht in der Lage, die Empfindlichkeit der besten Galvanometer auszunutzen, weil die auf die Röhre und die Batterien zurückzuführenden Schwankungen bereits vorher eine Grenze ziehen[6]). Immerhin ist es möglich, bei sorgfältigster Beachtung und Einschränkung aller Störungsquellen mit einer Röhrenapparatur Stromempfindlichkeiten von etwa 10^{-14} Amp. und Spannungsempfindlichkeiten von etwa 10^{-5} bis 10^{-6} Volt zu erreichen[7]).

In den meisten Fällen ist es jedoch nicht nötig, auf solche — einen meist komplizierten Aufbau der Apparatur erfordernde Empfindlichkeiten hinzuarbeiten, sondern die Verwendung der Röhrenpotentiometer wird vielmehr immer dort eine steigende Bedeutung erlangen, wo es sich darum handelt, mit einer Spannungsempfindlichkeit von 10^{-3} bis 10^{-4} Volt die elektromotorischen Kräfte von galvanischen Zellen zu messen, ohne dass durch eine in Betracht kommende Stromentnahme der Zustand des Elektrodensystems verändert wird oder an einem hochohmigen Widerstand ein Spannungsabfall eintritt. Einige mit meiner Apparatur gemessene Werte eines Normalelements

---

[1]) Messung und Diskussion der Akkumulatorstromschwankungen siehe Jaeger (Helios **37**, 4. 1931), ferner Jaeger und Kussmann (Physikal. Z. **28**, 645. 1927). Vorschläge zur Kompensation der Heizstromschwankungen siehe z. B. bei Turner (Pr. Inst. Radio Eng. **16**, 799. 1928), Eglin (Physic. Rev. (2) **33**, 113. 1929). [2]) Dolezalek, Die Theorie des Bleiakkumulators. [3]) Johnson, Physic. Rev. **26**, 71. 1925. Schottky, Physic. Rev. **28**, 74. 1926. [4]) Schottky, Ann. Physik **57**, 541. 1918. [5]) Schottky, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. **1**, 110. 1921. [6]) Siehe auch v. Hippel, Die Elektronenröhre in der Messtechnik, S. 5. Hachmeister & Thal, Leipzig 1924. [7]) Siehe z. B. Jaeger und Scheffers, Wiss. Veröff. d. Siem. Konz. **4**, 235. 1925. Brentano, Z. Physik **54**, 579. 1929.

mit zusätzlichen Widerständen bis zu 1000 Megohm finden sich in meiner II. Mitteilung. Die Grenzen der Relaiswirkung der Röhre und die Bedeutung des Energieaustausches zwischen Messgerät und dem zu messenden Objekt sind insbesondere von BRENTANO[1]) diskutiert worden.

Untersuchungen über die weitere Ausbildung von Röhrenpotentiometern, auch durch „Zerhacken" des Gleichstromes und Verstärkung des entstehenden Wechselstromes unter Zugrundelegung einer Nullmethode sind im Gange[2]).

Zusammenfassung.

Die Messung von Gleichspannungen mit Hilfe von Elektronenröhrenpotentiometern erfordert eine sorgfältige theoretische und apparative Durchbildung für den Fall, dass der zu messenden Zelle nur minimale Ströme entnommen werden dürfen, oder dass die Zelle einen abnorm hohen inneren Widerstand aufweist.

Die im Gitterstromkreis zu beachtenden Faktoren werden eingehend diskutiert und die für ein einwandfreies Arbeiten geeigneten Punkte der Anodenstromkennlinie besprochen.

Auf Grund der geschilderten theoretischen Erwägungen wird die Konstruktion eines Röhrenpotentiometers beschrieben, welches auch bei abnorm hohen inneren Widerständen einwandfreie Messungen elektromotorischer Kräfte gestattet, ohne Polarisation in der zu messenden Zelle hervorzurufen. Empfindlichkeit und Genauigkeit und deren Grenzen werden diskutiert.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil mit Hilfe von Mitteln der „Jahrhundert-Stiftung der Technischen Hochschule Dresden" ausgeführt. Für die Bereitstellung dieser Mittel möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank abstatten.

---

[1]) Vgl. Anm. 7, S. 464. [2]) Erwähnt sei hier noch das elektrostatische Röhrenvoltmeter von KLUGE und LINCKH (Z. Ver. Dtsch. Ing. 73, 1311. 1929. 74, 887. 1930).

Dresden, Institut f. Elektrochemie u. physikal. Chemie d. Techn. Hochschule.
19. Juni 1931.

Zur Theorie des Kristallwachstums.

Von

H. Brandes und M. Volmer.

(Eingegangen am 20. 6. 31.)

Es wird die Frage behandelt: An welcher Stelle einer 001-Fläche des Steinsalzkristalls setzt die zweidimensionale Keimbildung bevorzugt ein. Dabei werden die Beziehungen unserer Behandlungsweise an der von Kossel und Stranski dargelegt.

Von Stranski und Kossel[1]) ist die Frage aufgeworfen worden, an welcher Stelle sich auf einer (1 0 0)-Ebene eines Kochsalzkristalls die ersten Keime ausbilden. Die gegebenen Möglichkeiten sind: Das Innere der Fläche, der Rand und die Ecke. Die Frage soll hier zunächst nach unserer Methode[2]) behandelt werden.

Die massgeblichen Grössen sind die spezifischen freien Randenergien (s.R.E.) an den verschiedenen Stellen der Gitterebene. Inmitten der Oberfläche können die von der Unterlage ausgehenden Kräfte unbeachtet bleiben, da sie vollkommen seitensymmetrisch verteilt sind. Es bleibt also nur dasjenige Potential E, das überwunden werden muss, wenn eine Gitterebene längs einer Trennungslinie auseinandergezogen wird. Hat die Trennungslinie die Länge l, so entstehen hierdurch Ränder von der Länge $2l$, so dass die s.R.E. sich errechnet zu $\varrho = -\frac{E}{2l}$.

Diese s.R.E. lässt sich, wie loc. cit. gezeigt wurde, aus derjenigen Arbeit berechnen, die erforderlich ist, um eine Ionenreihe ($p = 1, 2, 3 \ldots$), die in Richtung senkrecht zur Trennungslinie gedacht wird, vom Halbnetz abzureissen (siehe Fig. 3). Dann ist $l = \frac{\delta}{2} \cdot E$ setzt sich zusammen aus der Summe der elektrostatischen Potentiale $\frac{e^2}{r}$ und der durch die elastische Raumerfüllung verursachten $\frac{b}{r^n}$, wo b eine aus den Gitterdimensionen zu errechnende Konstante, n für $NaCl = 9$ zu setzen ist. Zählt man ferner die Ionenreihen parallel der

[1]) Stranski und Kossel, Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928. [2]) Brandes, Z. physikal. Ch. **126**, 198. 1927.

Trennungslinie ab[1]) als $l_1 = 0, 1, 2 \ldots$, die senkrecht zur Trennungslinie als $l_2 = \ldots, -2, -1, 0, 1, 2 \ldots$, und zwar $l_2 = 0$ in Fortsetzung der abzutrennenden Ionenreihe, so wird

$$r = \sqrt{(l_1 + p)^2 + l_2^2}$$

und

$$\varrho = -\frac{1}{2\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \underset{l_1 \geq 0}{\mathrm{S}} \left\{ \pm \frac{e^2}{\frac{\delta}{2}} \left[(l_1 + p)^2 + l_3^2\right]^{-\frac{1}{2}} + b\left(\frac{2}{\delta}\right)^n \left[(l_1 + p)^2 + l_2^2\right]^{-\frac{n}{2}} \right\}.$$

Die Ausrechnung dieses Ausdrucks mit Hilfe der Madelungschen Potentiale ergibt $\varrho = 11{\cdot}68 \cdot 10^{-1}$ Dyn.

Verschiebt man jedoch einen solchen Keim aus der Mitte der Fläche in Richtung auf ihren Rand, so hört die Symmetrie der Unterlage auf und es tritt eine neue Arbeit auf.

Diese ist gleich dem negativen Potential e, das der Netzkeim a auf die fehlende Fortsetzung B der Kristallunterlage A ausüben würde. Zur Umrechnung auf die dadurch zustande gekommene Änderung der s.R.E. ist $-e$ noch durch l zu dividieren, so dass die s.R.E. an der Kante

$$\varrho = -\frac{E}{2_1} - \frac{e}{1}$$

wird. Nun haben E und e entgegengesetztes Vorzeichen (siehe unten), so dass insgesamt der an der Kristallkante befindliche Rand eine geringere s.R.E. aufweist, als der inmitten der Fläche befindliche. Die analog durchgeführte Berechnung liefert:

$$-\frac{u}{l} = -\frac{1}{\frac{\delta}{2}} \sum_{p=1}^{\infty} \underset{\substack{l_1 \geq 0 \\ l_3 \geq 1}}{\mathrm{S}} \left\{ \pm \frac{e^2}{\frac{\delta}{2}} \left[(l_1 + p)^2 + l_2^2 + l_3^2\right]^{-\frac{1}{2}} + b\left[\frac{2}{\delta}\right]^n \left[(l_1 + p)^2 + l_2^2 + l_3^2\right]^{-\frac{n}{2}} \right\},$$

wo l_3 analog zu obiger Bezeichnungsweise die Ebenen parallel zur Kristallfläche zählt. Es ergibt sich

$$-\frac{e}{1} = -7{\cdot}36 \cdot 10^{-6} \text{ Dyn.}$$

Somit ist also

$$\varrho = (11{\cdot}68 - 7{\cdot}36) \cdot 10^{-6} \text{ Dyn} = 4{\cdot}32 \cdot 10^{-6} \text{ Dyn.}$$

---

[1]) Siehe Brandes, loc. cit., S. 204.

Man könnte auf den Gedanken kommen, Keime zu verwenden, deren Ränder nicht wie die oben berechneten parallel zu den Würfelkanten verlaufen, es lässt sich jedoch zeigen, dass gerade bei den berechneten Rändern die s.R.E. zu einem Minimum werden, da die gerade hier relativ dicht aneinanderliegenden Ionen entgegengesetzten Vorzeichens die nach aussen wirkenden Kräfte stark kompensieren.

Aus den berechneten s.R.E. lassen sich nunmehr die Grössen der erforderlichen Keime sowie die Bildungsarbeiten derselben berechnen.

Die günstigste Form der Keime inmitten der Fläche ist das Quadrat. Sei seine Kantenlänge a, so ist der Umfang $u = 4a$, ferner $iu^2 = a^2$ und $i = {}^1/_{16}$.

Daher ist
$$RT \ln \frac{p}{p_\infty} = \frac{2\varrho F}{a}.$$

Es ist F für die Würfelfläche des $NaCl = 0{\cdot}95 \cdot 10^9 \text{ cm}^2$. Das Übersättigungsverhältnis sei zu 1% angenommen, und es ergibt sich

$$a = \frac{2\varrho F}{0{\cdot}01\, RT} = 98{\cdot}10^{-6} \text{ cm}$$

für $T = 273°$. Ferner wird

$$W = \frac{u \cdot \varrho}{2} = 2a\varrho = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-9} \text{ Erg}.$$

Ähnlich einfach gestaltet sich die Berechnung des an der Ecke sitzenden Keimes. Von seinen Rändern sitzen zwei an der Würfelkante, zwei im Innern der Fläche. Es ist somit, da die optimale Form auch hier die quadratische ist, die mittlere s.R.E.

$$\bar{\varrho} = \frac{1}{2}(\varrho + \varrho').$$

Somit wird
$$a = \frac{(\varrho + \varrho')F}{0{\cdot}01 RT} = 67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}.$$

Ferner wird
$$W = \frac{u\bar{\varrho}}{2} = a(\varrho + \varrho') = 1{\cdot}07 \cdot 10^9 \text{ Erg}.$$

Etwas schwieriger zu übersehen ist die Keimbildung an der Würfelkante. Von den vier Rändern liegt einer (Länge: a) an der Kante, der gegenüberliegende im Innern, die beiden anderen (Länge: b) ebenfalls im Innern. Die optimale Form ist daher ein Rechteck, dessen Seitenverhältnis

$$\frac{b}{a} = \frac{\varrho + \varrho'}{2\varrho}$$

ist. Somit ist

$$b = a\frac{\varrho + \varrho'}{2\varrho}; \quad u = a\frac{3\varrho + \varrho'}{\varrho};$$

$$\bar{\varrho} = 2\varrho\frac{\varrho + \varrho'}{3\varrho + \varrho'}.$$

Ferner ist

$$iu^2 = a^2\frac{\varrho + \varrho'}{2\varrho},$$

woraus

$$i = \frac{\varrho(\varrho + \varrho')}{2(3\varrho + \varrho')^2}$$

sich ergibt.

Setzt man diese Grössen in

$$RT \cdot \ln\frac{p}{p_\infty} = \frac{\bar{\varrho} \cdot F}{2iu}$$

ein, so heben sich die zusammengesetzten Ausdrücke heraus und es resultiert

$$RT \cdot \ln\frac{p}{p_\infty} = \frac{2\varrho F}{a},$$

d. h. die kantenparallele Seite des Rechtecks ist ebenso gross wie die Quadratseite bei einem Keim im Innern

$$a = 98 \cdot 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Weiterhin wird

$$W = 1{\cdot}57 \cdot 10^{-9}\,\text{Erg}.$$

Es ergibt sich somit, dass die Kanten und insbesondere die Ecken der Würfelflächen zur Anlage von Wachstumskeimen begünstigt sind. Dieses Resultat glaubt KOSSEL auch aus seinen Betrachtungen folgern zu können, doch begründet er es lediglich damit, dass die Anlagerung von Einzelatomen bzw. Einzeiionen an den Rändern unter günstigeren elektrostatischen Bedingungen erfolgen können, als inmitten der Oberfläche. Tatsächlich sind jedoch diese Unterschiede in den Anlagerungsarbeiten, die sich in einigen 10^{-12} Erg bewegen, gänzlich belanglos gegenüber der Arbeit, die zur Erzeugung eines wirklich wachstumsfähigen Keims, wie oben berechnet, erfordert werden. Gegenüber der Bildung eines solchen Keims ist die Anlagerung von Einzelionen an günstigen oder weniger günstigen Stellen jedenfalls noch ein ausserordentlich häufiger Vorgang, der gerade deshalb für die Wachstumsgeschwindigkeit nicht bestimmend ist. Die allermeisten dieser Einzelionen und der kleineren Aggregate lösen sich eben in kurzer Zeit wieder auf, ohne zu irgendwelcher Bedeutung für das Wachstum gelangt zu sein.

Indessen bestehen nahe Beziehungen zwischen den von Kossel und Stranski einerseits, von uns andererseits aufgestellten Berechnungen. Berechnen Kossel und Stranski die Anlagerungsschwierigkeiten des ersten Ions aus dem Defizit der dabei freiwerdenden Energie gegenüber der Gitterenergie, so stellt unsere s.R.E., soweit man, wie oben geschehen, den Nullpunktswert für die freie Energie einsetzt, dasselbe Defizit für einen ganzen Keim dar. Speziell Kossel berücksichtigt nicht, dass nach Anlagerung des ersten Moleküls die Keimbildungsschwierigkeiten noch nicht überwunden sind, vielmehr jedes weitere angelagerte Molekül ein neu hinzukommendes Defizit gegenüber der Gitterenergie mit sich bringt. Die Grösse der Einzelbeträge steckt also in beiden Überlegungen und daher stimmen auch häufig die Folgerungen überein.

Wenn auch diese Einzelbeträge allmählich gegen Null konvergieren, so ist die in Frage kommende Reihe ihrer Summen doch durchaus divergent, und es erhebt sich die Frage: Wie lange muss ich diese Einzelarbeiten summieren, bis der so entstandene Keim auf Grund der vorhandenen Übersättigung spontan weiterwächst, eine Frage, bis zu der Kossel und Stranski noch nicht vorgedrungen sind. Gerade diese Frage ist aber der Ausgangspunkt unserer Theorie: Man bestimme zunächst Form und Grösse des erforderlichen Keims und dann mit Hilfe dieser Grösse die Keimbildungsarbeit. Zweifellos ist diese Berechnung umständlicher, als die einfache Überlegung von Kossel und Stranski; zur Orientierung wird man daher zunächst stets mit letzterer beginnen.

Ein Unterschied im Ergebnis tritt dann auf[1]), wenn die Schwierigkeit der Einzelenergieschritte in Konkurrenz mit der Zahl tritt, die zur Bildung eines wachstumsfähigen Keims nötig ist. Der quadratische Keim in der Ecke ist günstiger als ein in der Ecke beginnender, an einer Seite anliegender, schmaler, rechteckiger Keim, obwohl die Einzelschritte im letzten Falle leichter sind, weil die Zahl der letzteren, die notwendig ist, um den Keim zu stabilisieren, erheblich grösser ist, und zwar derart, dass die Einzelschwierigkeiten im ersten Falle überkompensiert werden.

---

[1]) Vgl. J. Stranski, Jb. Univ. Sofia **25**, Phys. math. Fak. **2**, 113. 1928/1929. Das folgende Beispiel ist das Ergebnis einer gemeinsamen Unterhaltung mit Herrn Stranski.

Berlin-Wolfen 1931.

Bücherschau.

Gerbereichemie (Chromgerbung), von Dr. Edmund Stiasny, Prof. an der Technischen Hochschule Darmstadt. 586 Seiten mit 114 Figuren. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931. Preis geh. M. 45.—, geb. M. 47.—.

Der wachsenden Bedeutung der Gerbereichemie als vielseitigem Zweig der angewandten Chemie sucht neuerdings eine umfangreiche Spezialliteratur gerecht zu werden. Was bisher vollständig fehlte, war ein zusammenfassendes deutsches Werk, das dem Studierenden sowohl wie dem praktischen Gerbereichemiker die Grundlagen moderner Gerbereiwissenschaft zu vermitteln vermochte. Dieser Aufgabe wird Stiasnys „Gerbereichemie" in vollendeter Weise gerecht. Es behandelt zwar von den zahlreichen Gerbarten nur die Chromgerbung, kann aber doch mit Recht auf seinen umfassenderen Titel Anspruch erheben, da über die Hälfte des Werkes der Behandlung der Rohhaut und der der Gerbung vorangehenden, allen Gerbungsarten gemeinsamen, vorbereitenden Arbeiten gewidmet ist.

Ein erster Abschnitt vermittelt die Kenntnis des Rohmaterials des Gerbers, der tierischen Haut. Der bei aller Kürze gut verständlichen Abhandlung über den histologischen Aufbau der Haut folgen Kapitel, die die Rohhaut als Handelsprodukt, die Konservierung der Rohhaut und die Rohhautfehler behandeln. Die Chemie der Haut findet in drei Kapiteln eine meisterhafte Behandlung, wobei insbesondere die für den Gerbereichemiker wichtige Kolloidchemie der Eiweissstoffe die gebührende Würdigung findet.

Der zweite Abschnitt des Werkes gilt den vorbereitenden Operationen der Lederfabrikation zur Verwandlung der Rohhaut in Blösse, dem Weichen, der Haarlockerung, dem Entkälken, Beizen und Pickeln.

Im dritten Abschnitt behandelt Stiasny in sechs Kapiteln die Chemie der Chromgerbstoffe. Er gibt hier eine Zusammenstellung der komplizierten Komplexchemie des Chroms auf gerbereiwissenschaftlicher Basis, wie sie eben nur ein so erfolgreicher Forscher wie Stiasny über sein eigenes Spezialarbeitsgebiet zu geben vermag.

Dass mit dieser hohen Wissenschaftlichkeit eingehendste Kenntnis der gerberischen Praxis Hand in Hand geht, davon zeugt der vierte Abschnitt des Werkes, der die Chromgerbung selbst, das Neutralisieren, Färben, Fetten, Trocknen und Zurichten des Chromleders behandelt.

Ein Anhang sucht speziell den Studierenden über die zum Verständnis des Werkes notwendigen Grundlagen der physikalischen Chemie, der Kolloidchemie usw. zu unterrichten.

Das Stiasnysche Werk sucht bei aller subjektiv-kritischen Einstellung allen Anschauungen objektiv gerecht zu werden, wenn auch diese oder jene Arbeit vielleicht noch eine Erwähnung verdient hätte. Es ist, wie der Verlag schon ankündigt, wirklich berufen, eines der besten und führenden Fachbücher der Gerbereichemie zu sein.

F. Stather.

Die physikalischen Eigenschaften des Bodens, von Bernard A. Keen. VIII + 380 Seiten mit 2 Tafeln und 93 Figuren. Longmans, Green & Co., London 1931. Preis 21 Schilling.

Der eigentlichen Darlegung geht eine Einleitung voran, die wesentlich geschichtliche Einzelheiten aus der englischen Bodenbearbeitung bringt und daher für den nach dieser Richtung naturgemäss weniger unterrichteten deutschen Leser fesselnd ist.

Abschnitt 2 bietet Darstellung der mechanischen Bodenanalyse, von den älteren Absetz- und Spülverfahren zu den neueren Apparaten, welche den Fall der Teilchen oder die Dichteänderung der Suspension messen. Die überaus wichtige Vorbereitung der Bodenprobe wird nicht ausreichend behandelt.

Im folgenden Hauptteil beschäftigen wir uns mit der Verteilung und der Bewegung des Wassers im Boden. Dabei findet zunächst die Kapillarröhrenhypothese, dann die der Bewegung von Wärme oder Elektrizität entsprechende Wasserbewegungstheorie und zuletzt die Verteilung der Feuchtigkeit in den zelligen Porenzwischenräumen Berücksichtigung. Weiterhin wird das Verhalten der Böden im Feldzustand, als Brei und als Aufschwemmung besprochen, wobei der erste Fall geringe Feuchtigkeitsgehalte, der zweite und dritte entsprechend höhere umfassen. Dabei kommt Quellung und Schwindung, Bildsamkeit und dergleichen, wie das ganze Verhalten von Suspensionen zur Behandlung. Es folgt nunmehr, nachdem noch Konstanten (und „Gleichgewichtspunkte") des Bodens besprochen sind, die Anwendung des bisher Erkannten auf die Bodenbearbeitung, indem in einem grösseren Abschnitt, z. B. durch Messung der bei der Bodenbearbeitung aufzuwendenden Kraft für Feldstücke, Isodynen festgelegt werden, die auch auf scheinbar ganz gleichartigen Feldstücken sehr mannigfaltig sein können. Es werden dabei besonders auf der bekannten englischen Versuchsstation Rothamsted aufgenommene Beobachtungen wiedergegeben. Je ein Abschnitt über Bodentemperatur und Bodenluft schliessen das Buch.

Bei dem verhältnismässig beschränkten Umfang des Buches und den Schwierigkeiten, die weit verstreute Literatur zu übersehen, ist auch in diesem Werk eine Darstellung des augenblicklichen Standes der Erkenntnis auf dem Gebiet der Bodenphysik kaum gelungen. Doch ist sehr anzuerkennen, dass mit Ernst und dem sichtlichen Bemühen, die wissenschaftliche Betrachtungsweise möglichst hoch zu spannen, versucht wurde, die schwierigen Fragen der Bodenphysik zu prüfen und in neuzeitlicher Art darzustellen. Das Buch zeichnet sich dadurch sehr vorteilhaft vor vielen Büchern aus, welche dem gleichen Gegenstand dienen. Es würde erwünscht sein, wenn es auch in Deutschland bei Untersuchungen auf dem Gebiet der Bodenphysik herangezogen würde. Umgekehrt würde für eine neue Auflage stärkere Beachtung der neueren deutschen, russischen und skandinavischen Literatur unentbehrlich sein.

Ehrenberg.

Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genussmittel, von G. Gassner. XII + 357 Seiten mit 718 Figuren im Text. Gustav Fischer, Jena 1931.

Nach allgemeinen Darlegungen, die allerdings eine ausführliche Einführung in die Technik der Untersuchung von Pflanzenpulvern und dergleichen nicht ersetzen können, folgt Anleitung zur Prüfung des Getreides und seiner Mahlprodukte,

der Hülsenfrüchte, der ölhaltigen Samen und der Stärke. Kurz wird das Obst behandelt, dann folgen die Genussmittel und Gewürze. Honig und Speisepilze schliessen das Buch ab, das ein ausführliches Register enthält.

Von Einzelheiten ist zu sagen, dass (S. 41) leider die gemahlenen Reisspelzen in erheblichen Mengen „nach Handelsgebrauch" dem Reisfuttermehl beigemischt werden. S. 53 hätte der Hederich als „Heiderettig" gekennzeichnet werden können (vgl. auch S. 44 entsprechende Angaben). S. 88 ist die Bedenklichkeit der Samen der indischen Futterplatterbse nicht erwähnt (vgl. V. Stany, Tierheilkunde und Tierzucht 4, 70. 1927). Ob die ziemlich knappe Behandlung des Rapses und seiner nahen Verwandten für die Entscheidung über Herkunft und Art aus dem Ausland stammender Lieferungen ausreicht, bleibe dahingestellt (S. 107ff., ferner S. 238). Bei den Bucheckern dürfte ein Hinweis auf ihre Bedenklichkeit zumal für Einhufer ratsam sein (S. 118). Für die Erdnuss vermisse ich eine Bemerkung über die Gefahren beigemengter Ricinussamenteile.

Das Buch wird für die mikroskopische Prüfung von Nahrungs- und Genussmitteln unentbehrlich sein, zumal kaum eine gleichwertige, neuere Darstellung vorhanden sein dürfte. *Ehrenberg.*

Wissenschaftliche Mitteilungen aus der Zuckerindustrie. Herausgegeben vom Ukrainischen Wissenschaftlichen Forschungsinstitut für Zuckerindustrie, Kiew. Bd. 11, Heft 1/2. 1931. Teils russisch, teils ukrainisch.

Ausser einigen Arbeiten rein landwirtschaftlichen Inhalts enthält das Heft zunächst eine Anzahl Aufsätze, die sich mit der Energiewirtschaft der Zuckerfabrikation bei den Werken beschäftigen, die diesem Institut zur Verfügung stehen. Es werden verschiedene technische Unzulänglichkeiten besprochen und Massregeln zu ihrer Beseitigung angegeben. Von zwei Arbeiten analytischen Inhalts bezieht sich die erste (W. Malinowsjki) auf die Anwendung der fuchsin-schwefligen Säure zur Bestimmung von Carbonylgruppen in Kohlehydraten; nachdem genauere Vorstellungen über die Bildung und Zusammensetzung der Fuchsin-Schwefligsäure-Verbindung entwickelt wurden, gibt Verfasser ein Reagens an, mit dem es möglich ist, die Carbonylreaktion auch bei den verschiedensten Zuckern zu erhalten. In der zweiten Arbeit (J. Tananajew) wird ein Verfahren beschrieben, nach dem man mit Ag-haltiger $Na_3Co(NO_2)_6$-Lösung mit befriedigender Genauigkeit K in verdünnten Lösungen schnell bestimmen kann; das Verfahren eignet sich vor allem für Massenanalysen. Den Schluss bildet eine Reihe von Aufsätzen zu dem Hauptthema „Rübentrocknung". Hier werden die ersten Angaben über die technische Durchführbarkeit der Rübentrocknung und der Weiterverarbeitung des getrockneten Materials auf Zucker gemacht. Es zeigt sich, dass noch eine grosse Reihe technischer Schwierigkeiten besteht. *H. Kuron.*

Aufruf für Bewerber um ein Stipendium aus der „van 't Hoff-Stiftung" zur Unterstützung von Forschern auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie.

In Zusammenhang mit den Vorschriften der „van 't Hoff-Stiftung", gegründet am 28. Juni 1913, wird folgendes zur Kenntnis der Interessenten gebracht:

Die Stiftung, welche in Amsterdam ihren Sitz hat, und deren Verwaltung bei der Königlichen Akademie der Wissenschaften liegt, hat den Zweck, jedes Jahr vor dem 1. März aus den Zinsen des Kapitals an Forscher auf dem Gebiete der reinen oder angewandten Chemie Unterstützung zu gewähren. Reflektanten haben sich vor dem dem oben erwähnten Datum vorangehenden 1. November anzumelden bei der Kommission, welche mit der Festsetzung der Beträge beauftragt ist.

Diese Kommission ist zur Zeit folgendermassen zusammengesetzt: A. F. Holleman, Vorsitzender; F. M. Jaeger; A. Smits; J. P. Wibaut, Schriftführer. Die Kommission hat die Befugnis, noch andere Mitglieder zur Mitbeurteilung der Anfragen zu ernennen, jedesmal für höchstens ein Jahr.

Die Namen derjenigen, welchen eine Unterstützung gewährt worden ist, werden öffentlich bekannt gemacht. Die Betreffenden werden gebeten, einige Exemplare ihrer diesbezüglichen Arbeiten der Kommission zuzustellen. Sie sind übrigens völlig frei in der Wahl der Form oder des Organs, worin sie die Resultate ihrer Forschungen zu veröffentlichen wünschen, wenn nur dabei mitgeteilt wird, dass diese Untersuchungen mit Unterstützung der „van 't Hoff-Stiftung" ausgeführt worden sind.

Die für das Jahr 1932 verfügbaren Gelder belaufen sich auf ungefähr 1200 holländische Gulden. Bewerbungen sind eingeschrieben per Post, mit detaillierter Angabe des Zwecks, zu welchem die Gelder (deren Betrag ausdrücklich anzugeben ist) benutzt werden sollen und der Gründe, weshalb die Betreffenden eine Unterstützung beantragen, zu richten an: „Het Bestuur der Koninklijke Akademie van Wetenschappen, bestemd voor de Commissie van het van 't Hoff-Fonds", Trippenhuis, Kloveniersburgwal, te Amsterdam. Die Bewerbungen müssen vor dem 1. November 1931 eingelaufen und in lateinischen Buchstaben geschrieben sein.

Die Kommission der „van 't Hoff-Stiftung"

A. F. Holleman, Vorsitzender.

J. P. Wibaut, Schriftführer.

Autorenregister von Band 155.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.